









প্রাথমিক  
ভৌত রসায়ন

( B. Sc. ডিগ্রী পাঠ্যক্রমের উপযোগী )

দ্বিতীয় সংস্করণ

সান্নেল বুক এজেন্সী  
P-১০০বি, লেক টেরেস, কলিকাতা-২৯

প্রকাশক :

জয় প্রকাশনী

নবনাবারণ কুটির

৯০, মৃদারীমোহন আভিনিউ

ইটালী, কলিকাতা-৭০০০১৪

দ্বিতীয় সংস্করণ—১৯৬০

মুদ্রক :

ফণীকৃষ্ণ বাগ

প্রবর্তক প্রিন্টিং এন্ড হাউসটোন লি :

৫২/৩, মিশিন বিহারী গান্ধী স্ট্রীট,

কলিকাতা-৭০০০১২





# বিষয় সূচী

## প্রথম বিভাগ—কয়েকটি সাধারণ ভৌত-রাসায়নিক সিস্টেমের ধর্ম

বিষয়	পৃষ্ঠা
প্রথম অধ্যায় সাধারণ আলোচনা ...	৩
দ্বিতীয় অধ্যায় আদর্শ গ্যাস ও উচ্চার গভীর-আণবিক ভবু ...	৪
তৃতীয় অধ্যায় বাস্তব গ্যাসসমূহ ...	৩৬
চতুর্থ অধ্যায় গ্যাসের আণবিক ওজন ॥ তাপীয় বিরোজন ...	৫৭
পঞ্চম অধ্যায় গ্যাস-ভরল পরিবর্তন ॥ ভরল অবস্থা ..	৬৬
ষষ্ঠ অধ্যায় কঠিন ও স্ফটিকাকার গঠন . .	৮৬
সপ্তম অধ্যায় পদার্থের আণবিক গঠনসংক্রান্ত ভৌত ধর্মাবলী ..	১০৭

## দ্বিতীয় বিভাগ—তাপগতিবিজ্ঞান ও সাম্যাবস্থা

অষ্টম অধ্যায় : 'তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র	..	১৩২
নবম অধ্যায় : তাপ-রসায়ন	. .	১৫০
দশম অধ্যায় : তাপগতিবিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র	...	১৭৮
একাদশ অধ্যায় : দ্রবণ : সাধারণ আলোচনা	. .	১১৩
দ্বাদশ অধ্যায় : লঘু দ্রবণের ভৌত রসায়ন		
1. অভিস্রাবী চাপ	...	১৫০
ত্রয়োদশ অধ্যায় : 2. বাষ্পচাপ-অবনমন ও তৎসম্পর্কিত ধর্মসমূহ		১৬৭
চতুর্দশ অধ্যায় : সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা	...	১২২
পঞ্চদশ অধ্যায় : অ-সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা	...	৩২২

## তৃতীয় বিভাগ—তড়িৎরসায়ন ও আয়নীয় সাম্যাবস্থা

ষষ্ঠদশ অধ্যায় : তড়িৎবিরোজন ও পরিবহন	...	৩৪৬
সপ্তদশ অধ্যায় : আয়নীয় সাম্যাবস্থা	.	৩৭২
অষ্টাদশ অধ্যায় : তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ	...	৩৯৮
উনবিংশ অধ্যায় : অ্যাসিড ও ক্ষার ; pH ও সূচক	...	৪২১

বিষয়	পୃষ্ঠା
<b>ଚତୁର୍ଥ ବିଭାଗ—ସାଧ୍ୟାବସ୍ଥାର ପ୍ରତି ଅଗ୍ରଗତି</b>	
ବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ବିକ୍ରିରାସ ଗତିବେଗ	... ୫୫୬
ଏକବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ଅନୁଷ୍ଠାନ	... ୫୭୭
ଦ୍ଵାବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ଆଲୋକ-ରସାୟନ	... ୫୮୬
<b>ପଞ୍ଚମ ବିଭାଗ—ପୃଷ୍ଠତଳ ରସାୟନ</b>	
ତ୍ରୟୋବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ଅବିଶୋଷଣ ଓ ଅନ୍ୟାନ୍ୟ ଆନ୍ତଃତଳୀୟ ଘଟଣା	... ୫୦୦
ଚତୁର୍ବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : କୋଲସ୍‌ସେଡ ରସାୟନ (କମ୍ପାଉଣ୍ଡ)	... ୫୧୭
<b>ଷଷ୍ଠ ବିଭାଗ—ପଦାର୍ଥର ଗଠନ</b>	
ପଞ୍ଚବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ପାରମାଣବିକ ତତ୍ତ୍ଵ ଓ ପାରମାଣବିକ ଓଜନ	... ୫୭୫
ଷଷ୍ଠବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ପରମାଣୁର ସଂଗଠକ ସ୍ଥଳ କଣିକା : ଡେଞ୍ଜକ୍ରିସ୍‌ସ୍‌ତା	... ୫୫୨
ସପ୍ତବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ପରମାଣୁର ନିଉକ୍ଲିୟର ମଡେଲ	... ୫୭୧
ଅଷ୍ଟବିଂଶ ଅଧ୍ୟାୟ : ସୋଞ୍ଜ୍ୟତାର ଇଲେକ୍ଟ୍ରୋନିକ୍ ଗଠନ	... ୫୯୮
ବର୍ଣ୍ଣାନୁକ୍ରମିକ ନିର୍ଦ୍ଧାରଣ	... ୬୧୯
Cal. Univ. B. Sc. ( Pass Course ) Syllabus	... ୬୨୭

# প্রথম বিভাগ

## সাধারণ ভৌত-রাসায়নিক সিস্টেমের ধর্ম

*The eternal mystery of the world is its comprehensibility*

—Albert Einstein (*“Physics and Reality”*)

### প্রথম অধ্যায়

#### সাধারণ আলোচনা

#### ( Introduction )

বিজ্ঞানের ক্রমবিকাশ ( Growth of Science ) : বাস্তব অভিজ্ঞতাকে কল্পনা বা কামারশালে যুক্তি বা কাঠামোর মধ্যে বাঁধিবার প্রচেষ্টা। হইতে বিজ্ঞানের উৎপত্তি। শুধুমাত্র বাস্তব অভিজ্ঞতাই বিজ্ঞান নহে, উহা কেবল বিভিন্ন বিক্ষিপ্ত তথ্যের অবিচ্ছিন্ন সমাবেশ মাত্র। ইহা প্রয়োজনীয় হইলেও আমাদের বিশেষ কোতূহলের উদ্রেক করে না। মননশীল এবং কল্পনাপ্রবণ প্রাণী হিসাবে মানুষ চেষ্টা করে তথ্যের এই উদ্ভাসময় মধ্যে শৃঙ্খলা আনিতে, চেষ্টা করে তথ্যগুলিকে একটি সূচারু ছাঁদে বুনিতে, যাহাতে বিভিন্ন তথ্যাবলীর মধ্যে সমন্বয় ও পারস্পরিক সম্পর্ক সুস্পষ্ট ও উজ্জ্বল হইয়া উঠে। জ্ঞানের এই সু-অর্জিত রূপই বিজ্ঞান। এককথায় বিজ্ঞানের সারমর্ম হইল, বিভিন্নতার মধ্যে অভিন্নতা। সাধন ( *The essence of science is to discover identity in difference* ) ।

ব্যক্তিগত বুদ্ধির পরিধি সীমিত হওয়ায় এবং পুরুষানুক্রমে সংগৃহীত তথ্যের ভাণ্ডার দিনে দিনে বর্ধিত কলেবর ধারণ করায় বিজ্ঞান স্বতঃই তাহার জন্মযাত্রার পথে পরস্পর অনুযায়ী শাখাপ্রশাখায় বিভক্ত হইয়া পড়ে। এই শাখা প্রশাখাগুলি অস্বর্তী সীমারেখা অনেক সময়ে নিতান্তই অস্পষ্ট এবং প্রচলিত রীতির উপর নির্ভরশীল বলিয়া স্বভাবতঃই এমন কিছু কিছু সীমান্ত বিষয়ের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায় যাহা একাধিক বিষয়ের সংমিশ্রণে উদ্ভূত।

বৈজ্ঞানিক নিয়মধারারূপে ভৌত-রাসায়ন ( Physical Chemistry as a Scientific Discipline ) : ভৌত রসায়ন বিভিন্ন বৈজ্ঞানিক বিষয়ের সীমান্ত-স্থিত এইরূপ একটি প্রত্যন্ত শাখা যাহাতে সুস্ব গাণিতিক যুক্তি ও পদার্থবিজ্ঞানীদের প্রথম কল্পনাশক্তির সাহায্যে বহু বিভিন্ন রাসায়নিক তথ্যের সুষ্ঠু ও অর্থপূর্ণ ব্যাখ্যা করা হয়।



বিজ্ঞানের অগ্রগতি যে কোন শাখার গ্রন্থ ভৌত রসায়নের ক্রমবিকাশেও সংশ্লিষ্ট ও বিশ্লেষণ উভয় পদ্ধতিরই ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ ; বিভিন্ন তত্ত্ব ও প্রকল্প অনুমান করিয়া লইয়া তাহার ভিত্তিতে সূক্ষ্ম যুক্তিনির্ভর পথে অগ্রসর হওয়ার ফলেই ভৌত রসায়নের অগ্রগতি সম্ভব হইয়াছে। সুতরাং, ভৌত রসায়নের মূল উদ্দেশ্য হইল সঠিক বৈজ্ঞানিক পদ্ধতি অবলম্বনে বিভিন্ন বাসায়নিক ঘটনা ও তথ্যের কার্যকারণ সম্বন্ধ ও অন্তর্নিহিত তাৎপর্য নির্ণয়।

সূত্র, কপ্রকল্প ও তত্ত্ব ( Law, Hypothesis and Theory ) : বাস্তব পরীক্ষা-নিরীক্ষাই তথা সংগ্রহের মূল ভিত্তি এবং পাবস্পরিক সাদৃশ্যের ভিত্তিতে বিভিন্ন তথ্যাদির শ্রেণীবিভাগকালে এমন কিছু কিছু ধারণার সাক্ষাৎ পাইয়া যায় যাহা কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর সকল তথ্যাদির ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইতে দেখা যায়। যদি এইরূপ কোন সংধারণ ধারণা বহু সংখ্যক তথ্যের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয় এবং কোন ক্ষেত্রেই যদি উহা কোনরূপ ব্যতিক্রম লক্ষিত না হয়, তাহা হইলে উহাকে সূত্র ( Law ) নামে অভিহিত করা হয়। এব-সংক্ষেপে সূত্রটি প্রকৃত অর্থেই একটি সূত্র, কারণ উহার নিজস্ব পরিধির মধ্যে উহা সকল ক্ষেত্রেই সর্বদা প্রযোজ্য বলিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে।

বিজ্ঞানের অগ্রগতিতে আব একটি বৈজ্ঞানিক পদ্ধতির অবদান যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ। এমন একটি কাল্পনিক মডেল অনুমান করা হইয়া থাকে যাহার নিজস্ব ধর্মের সঠিক পরীক্ষণীয় সিস্টেমের ধর্ম যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ। এইরূপ অনুমানকে প্রকল্প ( Hypothesis ) বলা হয়, এবং প্রকল্পের সত্যতা ধরিয়া লইয়া তাহার ভিত্তিতে বাস্তব তথ্যাদিকে ব্যাখ্যা করার চেষ্টা করা হয়।

প্রকল্প যদিও নিতান্তই কল্পনা-ভিত্তিক, কিন্তু উহাকে কোন প্রকারেই অবাস্তব অলৌকিক কল্পনা বা পাণ্ডিত্যের ব্যথা আশ্রয়ালন বলিয়া গণ্য করা উচিত নহে। বস্তুতঃ-পক্ষে, বৈজ্ঞানিক অগ্রগতিতে প্রকল্পের অবদান যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ। নূতন নূতন পরীক্ষা-নিরীক্ষার ভিত্তিতে যদি কোন প্রকল্পের কার্যকারিতা যথেষ্ট নহে বলিয়া প্রতিপন্ন হয়, তাহা হইলে হয় উহাকে বাতিল করা হয়, অথবা উপযুক্তভাবে সংশোধিত করা হয়। কিন্তু তাহার ফলাফল যাহাই হউক না কেন, অন্তিম বিচারে ইহাতে বিজ্ঞানের কিছু লাভই ঘটে, কারণ আমাদের জ্ঞানের ভাণ্ডার ইহাতে নবীন তথ্যে সমৃদ্ধ হয়। সুতরাং, কোন প্রকল্পের অতীত ভূমিকা যতই গুরুত্বপূর্ণ ও সার্থক হউক না কেন, উহার ব্যর্থতা প্রথম লক্ষিত হইবামাত্রই উহার উপযুক্ত সংশোধন প্রয়োজন। “সুতরাং, প্রকল্প কখনই অন্তিম লক্ষ্য নহে, উহা অন্তিম লক্ষ্যে উপনীত হইবার একটি উপায় মাত্র”।

কোন প্রকল্প কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীভুক্ত সকল তথ্যাদির ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইলে উহাকে একটি তত্ত্বের (Theory) স্তরে উন্নীত করা হয়। প্রকল্প ও তত্ত্বের পার্থক্য এই যে, “প্রকল্প খণ্ডিত মানসিক চিত্র বা অনুমান মাত্র, কিন্তু তত্ত্ব পরস্পর-সংবদ্ধ বিভিন্ন অনুরূপ বিষয়ক ধারণার মিলিত রূপ।” তত্ত্ব ও সূত্রের প্রধান পার্থক্য এই যে, তত্ত্ব প্রায়শই পদার্থের গঠন সম্বন্ধীয় বিভিন্ন ধারণাকে ভিত্তি করিয়া স্থাপিত, কিন্তু সূত্র বিভিন্ন প্রাকৃতিক সিস্টেমের আচরণের সংক্ষিপ্ত প্রকাশভঙ্গী মাত্র।

তত্ত্ব (প্রকল্প তো বটেই) কাল্পনিক হওয়া সত্ত্বেও যথেষ্ট সুফলপ্রসূ—ইহা ইলেকট্রনের আবিষ্কার জে. জে. টমসন (J. J. Thomson) অতি সুন্দরভাবে প্রকাশ করিয়াছেন : ভৌতবিজ্ঞানীদের দৃষ্টিতে তত্ত্ব অনুশাসন নহে, বরং রীতিমাত্র। ইহা বলা হইল, আপাত-বহুমুখী বিষয়সমূহের মধ্যে সংযোগ স্থাপন, সুসংবদ্ধকরণ এবং, সর্বোপরি নূতন পরীক্ষা নিরীক্ষার প্রস্তাবনা, উদ্দীপনা ও পরিচালনা। (“From the viewpoint of the physicist, a theory is a matter of policy rather than a creed, its object is to connect or co-ordinate apparently diverse phenomena and above all to suggest, stimulate and direct experiment”—J. J. Thomson.)

ভৌত রসায়নের মূল প্রাশাখাসমূহ (Main Streams of Physical Chemistry) : ভৌত রসায়নের অন্তর্ভুক্ত বিষয়সমূহের মধ্যে যেটি বিষয় সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ, যথা রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও রাসায়নিক গতিতত্ত্ব। অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, ভৌত রসায়নের মুখ্য উদ্দেশ্য হইল কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার অবস্থান কে খুঁজি এবং বিক্রিয়াটি নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কত দ্রুত এই সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় তাহা নির্ণয় করা। তাপগতিবিজ্ঞানের সাহায্যে অন্ততঃ নীতিগতভাবে প্রথম সমস্যাটির সম্ভাবজনক সমাধান করা সম্ভব হইয়াছে এবং শিল্পভিত্তিক গুরুত্বপূর্ণ দ্বিতীয় সমস্যাটির সমাধানের দিকেও ইহা নীতিগত সম্ভাবজনক অগ্রগতি ঘটাইয়াছে। ইহা বাতীত, পাব্যবহারিক গঠন সম্বন্ধীয় বিশদ জ্ঞানের ভিত্তিতে ভৌত রসায়নবিদগণ রসায়নের সর্বাধিক মূলগত সমস্যা সমাধানেও যথেষ্ট কৃতিত্ব দেখাইয়াছেন, যথা পরমাণুসমূহ কি ভাবে ও কেন পরস্পর মিলিত হয়।

উল্লিখিত এই সকল বিষয় এবং আরও কিছু কিছু প্রাথমিক বিষয়বস্তু, যাহাদের মূলগত তাৎপর্য অপেক্ষাকৃত কম হইলেও বাস্তব গুরুত্ব প্রায়শই অধিক, তাহা এই গ্রন্থে প্রারম্ভিক স্তরে আলোচনা করা হইবে।

## দ্বিতীয় অধ্যায়

### আদর্শ গ্যাস ও উহার গতীয়-আণবিক তত্ত্ব

( The Ideal Gas and its Kinetic-Molecular Theory )

গ্যাসের প্রকৃতি ( The Nature of Gases ) : তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া যে সমস্ত পদার্থের উপর প্রযুক্ত চাপ ক্রমাগত হ্রাস করিতে থাকিলে উহা অবতন অবস্থায় প্রথমঃ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইয়া অবতনের চরম বৃদ্ধি ঘটিতে পাবে, তাহাকে গ্যাস ( Gas ) বলা হয়। গ্যাসের আব একটি বিশেষ ধর্ম হইল, একাধিক বিভিন্ন গ্যাস যে-কোন অনুপাতে পরস্পরের সংস্পর্শে আসিলে অতি দ্রুতগতিতে পরস্পরের মধ্যে পরিব্যাপ্ত ( diffused ) হইয়া একটি সমস্ত মিশ্রণ গঠন করে।

কঠিন ও তরল অবস্থা হইতে গ্যাসীয় অবস্থার বিশেষ প্রভেদ এই যে, তুলনামূলকভাবে গ্যাসের ঘনত্ব অনেক কম এবং সংকোচনশীলতা ( Compressibility ) অনেক বেশী। সাধারণভাবে বলা যায়, চাপ ও তাপের সাধারণ অবস্থায় গ্যাসের তুলনায় তরলের ঘনত্ব প্রায় হাজার গুণ অধিক, অর্থাৎ গ্যাসের ঘনত্ব তরলের প্রায় এক-সহস্রাংশ মাত্র। আমরা অনেকসময় বাতাসের বা গ্যাসের যে ওজন আছে তাহা ধর্তব্যের মধ্যেই আনি না। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে এইরূপ ধারণা ঠিক নহে। একটি ছোট ঘরের (  $10' \times 12' \times 10'$  ) মধ্যে যে বাতাস আছে, তাহার ওজনও কমবেশী 100 পাউণ্ড। সংকোচনশীলতার বিচারে এই পার্থক্য আরও সুস্পষ্ট ; সাধারণতঃ তরল অপেক্ষা গ্যাস প্রায় এক লক্ষগুণ অধিক সংকোচনশীল।

প্রথমেই ইহা স্পষ্টভাবে বুঝিয়া লওয়া প্রয়োজন যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে কোন সুস্পষ্ট সীমারেখা টানা সম্ভব নহে এবং কোন কোন রূপান্তরের সন্ধিক্ষণে কখন একটি ভৌত অবস্থার অবসান ও অপরাধের আরম্ভ হইতেছে তাহাও বলা অত্যন্ত কঠিন। এই বিষয়টি পঞ্চম অধ্যায়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

গ্যাস সূত্রসমূহ ( The Gas Laws ) : গ্যাসের সম্বন্ধে একটি অসীম চমকপ্রদ তথ্য হইল যে, তাহাদের রাসায়নিক প্রকৃতির বিভিন্নতা সত্ত্বেও তাহারা তাহাদের ভৌত ধর্ম-সম্পর্কিত কয়েকটি অতি সরল সূত্র মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে। নিম্নলিখিত তিনটি সাধারণ সূত্র যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য :

1. বয়েল সূত্র ( Boyle's Law ), 1662—স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন উহার উপর প্রযুক্ত চাপের সহিত

ব্যস্তানুপাতিক ( *inversely proportional* ) ; সূত্রটিকে বীজগাণিতিক ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$\therefore V \propto \frac{1}{P} ; \therefore PV = \text{ধ্রুবক রাশি ( স্থির তাপমাত্রায় ) } \dots (2.1)$$

( লক্ষ্য করিতে হইবে.  $\propto$  চিহ্নটির অর্থ 'সমানুপাতিক' )

2. চার্ল'স সূত্র ( *Charles' Law* ), 1787, অথবা গে-লুসাক সূত্র ( *Gay-Lussac's Law* ), 1802 — স্থির চাপে প্রতি ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড তাপমাত্রা পরিবর্তনের ফলে সকল গ্যাসের আয়তন শূন্য ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড ( $0^{\circ}\text{C}$ ) তাপমাত্রায় উহাদের নিজ নিজ আয়তনের সমুপরিমাণ ভগ্নাংশিক হারে প্রসারিত কিম্বা সংকুচিত হয়। সূত্রটির মূল বক্তব্য হইল, স্থিরচাপে  $V$ -কে যদি লেখচিত্রে  $t$ -র বিপরীতে অঙ্কন করা হয় ( $t$ , তাপমাত্রা যে কোন স্কেলে) তবে একটি ধনাত্মক ঢালের ( অর্থাৎ উৎকর্গামী ) সরলরেখা পাওয়া যাইবে ( fig. 2 )। এবং, ঐ ঢালের মান হইবে  $0^{\circ}\text{C}$ -তে ঐ গ্যাসের আয়তনের একটি বিশিষ্ট ভগ্নাংশ ; এই ভগ্নাংশকে সাধারণতঃ  $\alpha$  ( $= 1/273.1$ ) দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

ধরা যাক,  $0^{\circ}\text{C}$  ও  $t^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কোন গ্যাসের আয়তন যথাক্রমে  $V_0$  ও  $V_t$  ;

$$\therefore \text{আয়তন বৃদ্ধি} = V_t - V_0$$

$$\therefore \text{তাপমাত্রাগত আয়তন বৃদ্ধির হার} = \frac{V_t - V_0}{t}$$

চার্ল'স সূত্র অনুসারে এই হার  $V_0$  'র  $\alpha$ -এর সমান।

$$\text{সুতরাং, } \frac{V_t - V_0}{t} = V_0 \times \alpha$$

$$\text{সুতরাং, } V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad \dots \dots (2.2)$$

বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষার দ্বারা দেখা গিয়াছে,  $\alpha = \frac{1}{273.1}$  ; সুতরাং 2.2 নং

$$\text{সমীকরণকে লেখা যাইতে পাবে : } \frac{V_t}{V_0} = \frac{273.1 + t}{273.1}$$

তাপমাত্রা পরিমাপের জন্য যদি এমন একটি নূতন ধরনের স্কেল উদ্ভাবন করা যায় যাহা  $-273.1^{\circ}\text{C}$  হইতে শুরু করা হইয়াছে ( অর্থাৎ  $-273.1^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রাকে যে স্কেলে  $0^{\circ}$  ধরা হইয়াছে ), এবং যাহার বিভাগ ( *graduation* ) সেন্টিগ্রেড স্কেলের বিভাগের সমান. তাহাকে তাপমাত্রার চরম স্কেল ( *Absolute Scale of Temperature* ) বলা হয় , এই স্কেলের তাপমাত্রাকে  $T$  চিহ্ন দ্বারা নির্দেশ করা হয়। সেন্টিগ্রেড ও চরম স্কেলে কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার মান যদি যথাক্রমে  $t$  ও  $T$

হয়, তাহা হইলে বুঝা যায়,  $T = t + 273.1$ । সুতরাং পূর্বোল্লিখিত সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}; \text{ অর্থাৎ } \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.3)$$

অতএব, চার্লস সূত্রকে নিম্নলিখিত ভাবেও প্রকাশ করা যায় : স্থির চাপে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক। ইহা হইতে বুঝা যায়, গ্যাসীয় আয়তন ও চরম তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যাইবে। তাপমাত্রার অস্বাভাবিক স্কেলের ক্ষেত্রেও সরলরেখিক গ্রাফ পাওয়া যায় সত্য, কিন্তু সেই সকল ক্ষেত্রে সবলরেখাটি মূলবিন্দুগামী হয় না ( Fig. 2 )।

তাপমাত্রার চরম স্কেল বিজ্ঞানী লর্ড কেলভিন ( Lord Kelvin ) প্রথম উদ্ভাবন করিয়াছিলেন বলিয়া তাঁহার নামানুসারে চরম তাপমাত্রাকে ডিগ্রী কেলভিন ( Degree Kelvin ) বলা হয় এবং  $^{\circ}\text{K}$  চিহ্ন দ্বারা সূচিত করা হয়।

3. তাপমাত্রা ও চাপের পারস্পরিক সম্পর্ক : আয়তন স্থির রাখিলে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের চাপ উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিকভাবে পরিবর্তিত হয়। সূত্রটিকে বীজগণিতের ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—

$$P \propto T, \text{ অর্থাৎ } \frac{P}{T} = \text{ধ্রুবক (স্থির আয়তনে)} \quad (2.4)$$

গ্যাসীয় ধর্ম সম্পর্কিত উপরোক্ত সূত্র তিনটি পরস্পর নির্ভরশীল, এবং যে-কোন দুইটি সূত্রের সাহায্য লইয়া অপর সূত্রটি অতি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

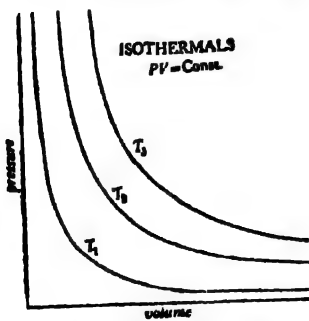


Fig. 1—আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় রেখা (বয়েল সূত্র),  $T_3 > T_2 > T_1$

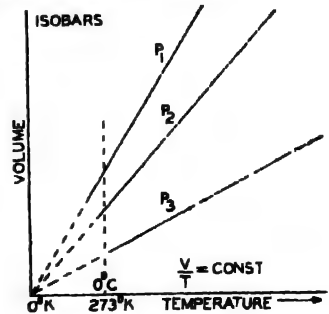


Fig. 2—আদর্শ গ্যাসের সমচাপীয় রেখা (চার্লস সূত্র)  $P_3 > P_2 > P_1$

স্থিরচাপে গ্যাসীয় আয়তন ও চাপের পারস্পরিক সম্পর্কের (বয়েল সূত্র) গ্রাফ আঁকিলে আয়তক্ষেত্রিক হাইপারবোলা (rectangular hyperbola) ধরনের

বক্ররেখা পাওয়া যায় ; ইহাকে সমতাপীয় (isothermal) বলা হয় ( Fig 1 ) ।

অনুরূপভাবে, স্থিরচাপে চরম তাপমাত্রার সহিত গ্যাসীয় আয়তনের পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে অক্ষদ্বয়ের প্রতি আনত মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যায় ; এই রেখাকে সমচাপীয় (isobar) বলা হয় (Fig 2) । ইহা হইতে বুঝা যায় যে, 'চরম শূন্য' তাপমাত্রায় যে-কোন গ্যাসের আয়তন তদ্বিতীয় বিচাবে সম্পূর্ণ লুপ্ত হইয়া উচিত । অবশ্য বাস্তবক্ষেত্রে 'চরম শূন্য' তাপমাত্রায় পৌঁছানর অনেক আগেই যে-কোন গ্যাস তরলীভূত হইয়া পড়ে এবং ফলতঃ এই তদ্বিতীয় সিদ্ধান্ত বাস্তবে কখনই কপালিত হইতে দেখা যায় না ।

বয়েল ও চার্লস সূত্রের সমন্বয় : বয়েল ও চার্লস সূত্র দুইটিকে সাধারণ বীজগাণিতিক পদ্ধতির সাহায্যে একটিনাক্ত সমীকরণে সমন্বিত করা হইতে পারে ।

ধরা যাক, নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন গ্যাসের চাপ, আয়তন ও চরম তাপমাত্রা যথাক্রমে P, V ও T ; তাহা হইলে

$$\text{বয়েল সূত্র অনুসারে, } V \propto \frac{1}{P} \text{ (স্থির তাপমাত্রায়),}$$

$$\text{চার্লস সূত্র অনুসারে, } V \propto T \text{ (স্থির চাপে) ;}$$

সুতরাং, চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রার সব কয়টিই যখন একই সঙ্গে পরিবর্তিত হয়, তখন—

$$V \propto \frac{1}{P} \cdot T$$

$$\text{অর্থাৎ, } V = \text{ক্রবক} \cdot \frac{T}{P} ; \text{ অর্থাৎ } \frac{PV}{T} = \text{ক্রবক (ধরা যাক, k)}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = k \quad \dots \quad (2.5a)$$

$$\text{অর্থাৎ, } PV = kT \quad \dots \quad (2.5)$$

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, নির্দিষ্ট পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের চাপ ও আয়তনের গুণফল উহার চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক ।

মোল ( Mole ) : যে-কোন পদার্থের আণবিক ওজন গ্রাম-এককে প্রকাশ করিলে উহাকে মোল বা গ্রাম-অণু বলা হয় । 1 মোল হাইড্রোজেন বলিতে উহার 2 গ্রাম ওজন-পরিমাণকে বুঝায়, 32 গ্রাম ওজন-পরিমাণ অক্সিজেনকে 1 মোল অক্সিজেন বলা হয় ।

মোল বা গ্রাম-অণুর সংজ্ঞা লইয়া অধুনা অনেক বাদানুবাদ হইয়াছে । অধিকাংশের স্বীকৃত সংজ্ঞা হইল যে, 12 গ্রাম কার্বনে ( $^{12}\text{C}$ ) যতগুলি পরমাণু আছে

ভজগুলি অণু, পরমাণু বা পরমাণু সমষ্টির ওজন-পরিমাণকে এই অণু, পরমাণু বা পরমাণু-সমষ্টির মোল বলা হইবে। অর্থাৎ, অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সমসংখ্যক অণুর বা পরমাণুর ওজন-পরিমাণই হইল উহার মোল। উদাহরণস্বরূপ, কার্বনের ( $^{12}\text{C}$ ) মোল হইল  $12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $^{16}\text{O}$  কার্বন ডাই-অক্সাইডের মোল হইল  $44 \text{ g mol}^{-1}$ , ইত্যাদি।

**আদর্শ গ্যাস সমীকরণ (Ideal Gas Equation):** নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় কোন গ্যাসের আয়তন স্বভাবতঃই উহার পরিমাণের উপর নির্ভরশীল; সুতরাং সহজেই বুঝা যায় যে, পূর্বোল্লিখিত সমীকরণের  $k$  ধ্রুবকটির মান গ্যাসের পরিমাণের উপর নির্ভর করে। এখন অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প হইতে আমরা জানি, একই চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ সকল গ্যাসেরই আয়তন পরস্পর সমান। অতএব, চাপ ও তাপমাত্রা যে অবস্থাতেই গ্যাসীয় আয়তন পরিমাপ করা হউক না কেন, 1 মোল পরিমাণ সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই  $k$ -এর মান সবদা সুনির্দিষ্ট ও পরস্পর সমান।  $k$ -এব এই মানকে  $R$  চিহ্ন দ্বারা নির্দেশ করা হয়; ইহাকে মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক (Molar Gas Constant) বলা হয়। অতএব 1 মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$PV = RT \quad (\text{এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে}) \quad (2.6)$$

লক্ষণীয় যে, *italics P ও V* আমরা এক মোলের ক্ষেত্রে ব্যবহার করিব। এবং, সাধারণভাবে  $P$  ও  $V$  ব্যবহার করিব।

গ্যাসীয় চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক এই সমীকরণটিতে সুস্পষ্টভাবে প্রকাশিত, ইহাকে আদর্শ গ্যাসের অবস্থা-বোধক সমীকরণ কিংবা অবস্থা-দোড়ক সমীকরণ (Equation of State) বলা হয়।

শিক্ষার্থীদের লক্ষ্য রাখিতে হইবে যে, 26 নং সমীকরণে (এবং উহারই প্রকাবে, 27, 28 ও 29 নং সমীকরণে) বয়েল সূত্র, চার্লস সূত্র এবং অ্যাভোগাড্রো নীতি, এই তিনটি গ্যাস সূত্রই বিধৃত হইয়াছে, অপরপক্ষে, 25 নং সমীকরণে এই তিনটির মধ্যে মাত্র প্রথম দুইটিই নিহিত রহিয়াছে।

$PV = RT$  সমীকরণটি 1 মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। কিন্তু  $n$  মোল পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে যেহেতু গ্যাসীয় আয়তন পূর্বাপেক্ষা  $n$  গুণ বর্ধিত হয়, অতএব এই ক্ষেত্রে সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$PV = nRT \quad (2.7)$$

$M$  আণবিক ওজন-বিশিষ্ট  $g$  গ্রাম ওজন-পরিমাণ কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\text{মোল-সংখ্যা, } n = \frac{g}{M}$$

$$\text{সুতরাং, } PV = \left( \frac{g}{M} \right) RT \quad \dots \quad (2.8)$$

আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে একাধিক বিভিন্ন রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—

$$(i) PV = RT \quad 1 \text{ মোল পরিমাণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য} \quad \dots \quad (2.6)$$

$$(ii) PV = nRT \quad \text{যে-কোন পরিমাণের ( } n \text{ মোল ) ক্ষেত্রে প্রযোজ্য} \quad \dots \quad (2.7)$$

$$(iii) PV = \left( \frac{g}{M} \right) RT \quad \dots \quad \text{যে-কোন পরিমাণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য} \quad \dots \quad (2.8)$$

$$(iv) PM = dRT \quad \text{যে-কোন পরিমাণের ( ঘনত্ব } -d \text{ ) ক্ষেত্রে প্রযোজ্য} \quad \dots \quad (2.9)$$

উপরের সমীকরণসমূহে P ও V-কে যে-কোন এককে প্রকাশ করা যাইতে পারে ( অবশ্য R-এর একক এবং সংখ্যাগত মানও সঙ্গে সঙ্গে অনুকূপভাবে পরিবর্তিত হইবে ), কিন্তু তাপমাত্রা T সর্বদাই চরম এককে প্রকাশ করা প্রয়োজন।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও বাস্তব গ্যাসসমূহ :  $PV = RT$  সমীকরণটি কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাসের পক্ষেই সঠিক ভাবে প্রযোজ্য ; বাস্তবক্ষেত্রে কোন গ্যাসই এই সূত্রটিকে পূর্ণাঙ্গ মানিয়া চলে না। উচ্চচাপে তো নহেই, এমনকি সাধারণ চাপেও কিছুটা প্রভেদ বর্তমান। ইহা নীচের তালিকা দেখিলে স্পষ্টই বুঝা যাইবে। এই ত্রুটি সত্ত্বেও পবনতী বিভিন্ন বিষয়ের আলোচনাকালে বাস্তব গ্যাস-সমূহের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিই আমরা ব্যবহার করিব, কারণ আমাদের আলোচ্য বিষয়ের ক্ষেত্রে উভয়ের পাথক্য নিতান্তই সামান্য। সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, বাস্তব গ্যাসসমূহের গড় আচরণ এই সূত্রটি দ্বারা মোটামুটিভাবে প্রকাশিত হইয়াছে, অর্থাৎ এই সূত্রটি বিভিন্ন বাস্তব গ্যাসের পক্ষে নীতিগতভাবে অনুসরণযোগ্য একটি আচরণবিধি মাত্র।

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কয়েকটি বিভিন্ন গ্যাসের PV-এর মান (সি. সি. বায়ুচাপ)

আদর্শ গ্যাস	—	22,413	আর্গন	—	22,390
হাইড্রোজেন	—	22,432	ক্লোরিন	—	22,063
ভিলিয়াম	—	22,396	কার্বন ডাইঅক্সাইড	—	22,263
নাইট্রোজেন	—	22,403	ইথেন	—	22,172
অক্সিজেন	—	22,392	ইথিলীন	—	22,246
আয়োডিন	—	22,094	অ্যাসিটলীন	—	22,085

ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, অতি নিম্নচাপে সকল গ্যাসের PV-এর মান একই এবং ইহা আদর্শ গ্যাসের মান, RT-এর সমান। সহজভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন গ্যাসের PV-এর মান আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা বেশী বা কম যাহাই হউক না কেন, চাপ হ্রাসের সঙ্গে সঙ্গে এই মান ক্রমশঃ পরিবর্তিত হইয়া



অবশেষে আদর্শ গ্যাসের মান  $RT$ -তে পৌঁছায়, এই অবস্থায় উপনীত হইবার পর চাপ আরও অধিক হ্রাস করা হইলেও এই মান আর পবিবর্তিত হয় না (৩৬ পৃষ্ঠায় আয়ামাগা-বেথা দ্রষ্টব্য)। সুতরাং, প্রায় শূণ্য চাপে সকল বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রেই আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে অন্তিম বিচাবে প্রযোজ্য মনে করা যাইতে পারে।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণের একটি ভিন্ন রূপ : গ্যাসের ঘনত্বকে সমীকরণে অঙ্গীভূত করিবার উদ্দেশ্যে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে লেখা যাইতে পারে :

$$PV \left( \frac{g}{M} \right) RT; \text{ অর্থাৎ } P \left( \frac{g}{V} \right) \frac{RT}{M} \therefore \frac{RT}{M} \left[ \frac{\text{ঘনত্ব}}{\text{আয়তন}} = \frac{g}{V} \right] \therefore PM = dRT$$

উপবেদ সূত্রটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ  $n$ -মোল গ্যাসের ঘনত্ব উঠান উপর প্রযুক্ত চাপের সঠিক সমানুপাতিক :  $P/d$  ধ্রুবক।  $n$ -মোল গ্যাসের বিভিন্ন বিন্দুতে চাপ অসমান তাহার ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি প্রয়োগ করা যাইতে পারে। পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলের বিভিন্ন বিন্দুতে বায়ুর ঘনত্ব এবং বায়ুমণ্ডলের ওজনজনিত চাপ বিভিন্ন; কিন্তু  $n$ -মোল নির্দিষ্ট বিন্দুতে বায়ব চাপ ও ঘনত্ব উপবেদ সূত্রটি দ্বারা পবশর সম্পর্কিত।

মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক,  $R$ -এর মাত্রা (Dimension of the Molar Gas Constant,  $R$ ) : গ্যাসীয় ধ্রুবক,  $R$ , শুধু একটি সংখ্যা মাত্র নহে, ইহাও সুনির্দিষ্ট মাত্রা (dimension) আছে : শক্তি/ডিগ্রী'মোল ; সুতরাং বিভিন্ন এককে প্রকাশ করিলে  $R$ -এর সংখ্যাগত মানও বিভিন্ন হইবে। গ্যাসীয় ধ্রুবক,  $R$ -এর মাত্রা নিম্নলিখিতভাবে সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে।

$$\text{মোল পরিমাণ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, } R = \frac{PV}{n} = P \cdot V \cdot \frac{1}{n}$$

$$\text{আমরা জানি, } P = \text{চাপ} = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{ডাইন}}{\text{বর্গ সেন্টিমিটার}}$$

$$V = \frac{\text{আয়তন}}{\text{মোল}} = \frac{\text{ঘন সেন্টিমিটার}}{\text{মোল}}$$

$$\text{অতএব, } R = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} \times \frac{\text{আয়তন}}{\text{মোল}} = \frac{1}{\text{তাপমাত্রা}}$$

$$= \text{বল} \times \text{দূরত্ব} \times \frac{1}{\text{তাপমাত্রা}} = \frac{1}{\text{মোল}} \left[ \frac{\text{যেকোনো, আয়তন}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \text{দূরত্ব} \right]$$

$$= \text{কার্য (অর্পণ শক্তি) প্রতি ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য।}$$

বিকল্পে লেখা যাইতে পারে,

$$R = \frac{\text{নিউটন} \times \text{ঘন মি.}}{\text{বর্গ মি.} \times \text{তাপমাত্রা}} = \frac{\text{নিউটন} \times \text{মি.}}{\text{ডিগ্রী}} \text{ (প্রতি মোলের জন্য)}$$

--  $\frac{\text{জুল}}{\text{ডিগ্রী}}$  (প্রতি মোলের ভব)

$\therefore R = \text{শক্তি প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের ভব}$

যেহেতু শক্তিকে একাধিক বিভিন্ন এককে প্রকাশ করা যাইতে পারে, যথা—জুল, আর্গ, ক্যালরি, ইত্যাদি, অতএব এই বিভিন্ন পদ্ধতিতে  $R$ -এর সংখ্যাগত মানও বিভিন্ন হইবে।

### R-এর মান

(i) সি জি এস্ এককে  $R$ -এর মান : প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় (S.T.P) 1 মোল পরিমাণ আদর্শ গ্যাসের আয়তন 22.413 লিটার। এই তথ্যের সাহায্যে  $R$ -এর মান নিম্নলিখিতরূপে গণনা করা যাইতে পাবে :

প্রমাণ চাপ 76 সে.মি উচ্চতাবিশিষ্ট প্যারদস্তম্ভের ওজন-জনিত চাপ  
 $= 76 \times 13.6 \times 981$  ডাইন/বর্গ সে.মি.

[ প্যারদের ঘনত্ব— 13.6 গ্রাম/ঘন সে.মি. এবং  $g = 981$  ডাইন/সেবেণ্ড<sup>২</sup> ]

$$\therefore R = \frac{PV}{T} = \frac{76 \times 13.6 \times 981 \times 22.413 \times 1000}{273} \text{ আর্গ/ডিগ্রী/মোল}$$

$$= 83143 \times 10^7 \text{ আর্গ/ডিগ্রী/মোল}$$

$$= 83143 \text{ জুল/ডিগ্রী/মোল [ যেহেতু, } 1 \text{ জুল} = 10^7 \text{ আর্গ ]}$$

**S.I. Unit**—যে সমস্ত ছাত্র-ছাত্রীরা আধুনিক S.I. Unit-এ অভ্যস্ত। তাহাদের পক্ষে এই গণনা অতি সহজ।

$$P = 1 \text{ Atmosphere} = 101,325 \text{ Newtons/m}^2$$

$$V = 22.413 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{মোল}$$

$$\therefore R = \frac{101,325 \times 22.413 \times 10^{-3}}{273} = 831.13 \text{ জুল/ডিগ্রী/মোল}$$

(ii) লিটার-বায়ুচাপ এককে  $R$ -এর মান : গ্যাসীয় চাপকে প্রমাণ বায়ুচাপ (atmosphere) এককে এবং গ্যাসীয় আয়তনকে লিটার এককে প্রকাশ করিলে আমরা পাই :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} \text{ লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী / মোল}$$

$$= 0.0821 \text{ লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী / মোল}$$

(iii) ক্যালরি এককে R-এর মান :

$$R = 8.32 \times 10^7 \text{ আর্গ/ডিগ্রী/মোল}$$

যেহেতু, 1 ক্যালরি =  $4.18 \times 10^7$  আর্গ ( তাপের যান্ত্রিক তুল্যাক ), অতএব আমরা পাই :

$$R = \frac{8.32 \times 10^7}{4.18 \times 10^7} = 1.987 \text{ ক্যালরি/ডিগ্রী/মোল}$$

$$= (প্রায়) 2 \text{ ক্যালরি/ডিগ্রী/মোল}$$

(iv) ইঞ্জিনীয়ারিং এককে R-এর মান : প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 আউন্স-অণু ( আণবিক ওজন আউন্স এককে প্রকাশিত ) পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22.4 ঘনফুট , এই তত্ত্বের সহিত "1 গ্রাম-অণু গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার"-এর সাদৃশ্য লক্ষ্যীয়। অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{2116.8}{273} \cdot \frac{(22.4 \cdot 16)}{273} = 2783 \text{ ফুট-পাউন্ড / ডিগ্রী / মোল}$$

[যেহেতু 1 পাউন্ড 16 Oz ; প্রমাণ চাপ 14.7 পাউন্ড/বর্গ ইঞ্চি 14.7 × 144 = 2116.8 পাউন্ড/বর্গফুট]

ইঞ্জিনীয়ারিং ঘটিত বিবিধ বর্ণনা মোটামুটি সঠিকভাবে যুগ প্রত্যয়িত করিতে হইলে ইহা মনে রাখা প্রয়োজন যে, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1000 ঘনফুট আয়তনবিশিষ্ট গ্যাসপক্ষে 2.8 পাউন্ড-অণু পরিমাণ গ্যাস ধরে, কিংবা 1 আউন্স-অণু গ্যাসের আয়তন 22.4 বর্গফুট।

### বিভিন্ন এককে R-এর মান

$R = 8.31 \times 10^7$  আর্গ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

= 8.31 জুল প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য (S.I. Unit)

= 0.0821 লিটার-বায়ুচাপ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

= 82.1 সি. সি.-বায়ুচাপ প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

= 1.99 ক্যালরি প্রতি চরম ডিগ্রীতে প্রতি মোলের জন্য

R-এর অন্ততঃ একটি মান শিক্ষার্থীদের অতি অবশ্যই সর্বদা মুখস্থ রাখা প্রয়োজন ;  $R = 0.0821$  লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী/মোল—ইহা মনে রাখাই বোধহয় সুবিধাজনক। এই পুস্তকের যাবতীয় গণনাদিতে R-এর এই মান ব্যবহার করা হইয়াছে। কিন্তু যাহারা S.I Unit অত্যন্ত তাহাদের  $R = 8.31$  জুল/ডিগ্রী/মোল মনে রাখিলেই চলিবে। আরও একটি বিষয় স্পষ্টভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন—বিভিন্ন এককসমূহ অনেক সময় বীজগাণিতিক চিহ্নের দ্বারা প্রকাশ করা হয় ; যথা  $R = 1.99 \text{ ক্যালরি ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$ ।

## আদর্শ গ্যাসের গভীর-আণবিক তত্ত্ব

**গভীর তত্ত্বের মূল স্বীকৃতিসমূহ** ( Basic Postulates of the Kinetic Theory ) : গ্যাসীয় অবস্থার অন্যতম প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল, রাসায়নিক প্রকৃতি নির্বিশেষে সকল গ্যাসইকণেকটি অতি সরল সাধারণ সূত্র মানিয়া চলে ; অতএব আশা করা যাইতে পারে যে, সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই সমভাবে প্রযোজ্য এমন একটি যান্ত্রিক মডেল উদ্ভাবন করা যাইতে পারে যাহার দ্বারা গ্যাসীয় প্রকৃতির সমস্ত বৈশিষ্ট্য ব্যাখ্যা করা সম্ভবপর। গত শতাব্দীর শেষভাগে ম্যাক্সওয়েল, বোল্টজম্যান, ক্লাউসিয়াস (Maxwell, Boltzmann, Clausius) প্রমুখ কণেকজ্ঞান বিজ্ঞানীর সমবেত প্রচেষ্টায় এই প্রকার একটি যান্ত্রিক মডেল উদ্ভাবিত হয় ; ইহাই গ্যাসের গভীর আণবিক তত্ত্ব নামে পরিচিত।

এই তত্ত্বের উদ্ভাবনকালে পদার্থের আণবিক গঠন সম্পর্কে কিছুই জানা ছিল না, কিন্তু তৎসঙ্গেও গ্যাসীয় প্রকৃতি ব্যাখ্যায় এই তত্ত্ব অত্যন্ত ফলপ্রসূ হইয়াছিল। কণেকটি মূল স্বীকৃতির উপর গ্যাসের গভীর তত্ত্বের ভিত্তি স্থাপিত হইয়াছে ; এই স্বীকৃতিসমূহ নিয়ে বিবৃত হইল :

(i) **অণুর অস্তিত্ব ও প্রকৃতি** : যে-কোন গ্যাস অগণিত সূক্ষ্মাতিসূক্ষ্ম কণিকার সমবায় গঠিত ( আধুনিক পারমাণবিক তত্ত্বে এই কণিকাসমূহই অণু নামে পরিচিত )। অণুগুলি গোলাকার, কঠিন ও সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক ( elastic ), এবং উহাদের মধ্যে পারস্পরিক কোন আকর্ষণ-বিকর্ষণ নাই। যে-কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের সকল অণুর ভর পরস্পর সমান।

(ii) **অণুর গতি ও সংঘর্ষ** : গ্যাসের অণুসমূহ সর্বদা অতি দ্রুতগতিতে সরলরৈখিক পথে ইতস্ততঃ সম্ভবপর সবল দিকে ধাবমান থাকে এবং পরস্পরের সহিত ও গ্যাসাধারের গায়ে উহাদের অবিরাম সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক সংঘর্ষ ( perfectly elastic collision ) ঘটে। গ্যাসাধারের গায়ে সহিত অণুসমূহের অবিরাম সংঘর্ষই গ্যাসীয় চাপের উৎপত্তির মূল কারণ।

স্মৃতিতে ইচ্ছা যায় যে, গ্যাসীয় আয়তন হ্রাস করা হইলে অণুসমূহের বিচরণ উপযোগী স্থানের স্বল্পতা হেতু উহাদের নিষেধের মধ্যে এবং গ্যাসাধারের গায়ে সহিত উহাদের সংঘর্ষের সংখ্যা বৃদ্ধি পায় এবং ফলতঃ গ্যাসীয় চাপ বর্ধিত হয় ; গ্যাসীয় আয়তন হ্রাস করিলে উহার চাপ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হওয়ার ইহাই মূল কারণ।

(iii) **অণুর আয়তন** : অণু অতি ক্ষুদ্র কণিকা ; অতএব সাধারণ যে-কোন গ্যাসাধারের আয়তনের তুলনায় অণুসমূহের মোট আয়তন অতি নগণ্য।

ইদানীংকালে বিভিন্ন বাস্তব পরীক্ষানিবীক্ষার সাহায্যে গ্যাসীয় অণুর ব্যাস নির্ণীত হইয়াছে। সাধারণ গ্যাসসমূহের আণবিক ব্যাস  $2-5 \text{ \AA}$  [ $\text{\AA}$  = অ্যাংস্ট্রম ( Angstrom ) একক =  $10^{-10}$  সেণ্টিমিটার ], গ্যাসাধারের আয়তনিক মাত্রার ( dimension ) তুলনায় ইহা স্মৃতিতেই অতি নগণ্য।

### গতীয় তত্ত্ব এবং গ্যাসীয় সূত্রসমূহ

ধরা যাক,  $l$  পার্শ্বদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি ঘনকে কিছু পরিমাণ কোন গ্যাস লঙগা তইয়াছে। মনে করা যাক, এই পাত্রের আবদ্ধ গ্যাসীয় অণুর মোট সংখ্যা  $n$  এবং প্রতি অণুর ভর  $m$ । সকল অণুই ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীনভাবে সর্বদা গতিশীল রহিয়াছে, কিন্তু উহাদের সকলের গতিবেগ সমান নহে। ধরা যাক, অণুসমূহের গতিবেগের গড় মান  $c$  (গড় গতিবেগ বলিতে সাধারণভাবে যাহা বুঝায়,  $c$  অবশ্য প্রকৃতপক্ষে তাহা নহে; ইহা দ্বারা গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ বর্গমূল নামক একটি ভিন্ন ধরনের গড় বুঝায়; ১৬ পৃষ্ঠা প্রকৃষ্ট)। গড় গতিবেগের মান যেহেতু  $c$ , অতএব মনে করা যাইতে পারে যে, সকল গ্যাসীয় অণুই এই গতিবেগে সম্ভবপর সকল দিকে যদৃচ্ছভাবে ধাবিত হইতেছে। যে-কোন একটি নির্দিষ্ট অণুর গতিবেগ  $c$ -কে  $u$ ,  $v$  ও  $w$ —এই তিনটি সংগঠক গতিবেগে বিভক্ত করা যাইতে পারে; এই সংগঠক গতিবেগ তিনটি পৰস্পর পরস্পরের উপর লম্ব, এবং ঘনক আধারটির যথাক্রমে AB, AD ও AC বাহুব সমান্তরাল।

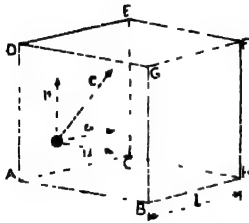


Fig. 3—গতীয় তত্ত্বের  
প্রতিপাদন

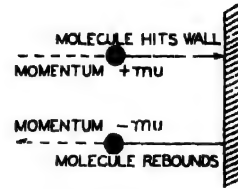


Fig. 4—ঘনকের গায়ে সংঘর্ষের ফলে অণুর  
ভরবেগ (momentum) পরিবর্তন

সংগঠক  $u$  গতিবেগ AB বাহুব সমান্তরাল বলিয়া ইহা শুধুমাত্র ACED ও BHFG পাতালদ্বয়ের উপর ক্রিয়াশীল, অত্যাশ্চর্য তলের উপর ইহা কোন ক্রিয়া নাই। অণুটি  $u$  গতিবেগে আধারের গায়ে আঘাত করিয়া ঐ একই গতিবেগে প্রতিহত হইয়া ফিরিয়া আসে, কারণ আণবিক সংঘর্ষের প্রকৃতি সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক (elastic), অর্থাৎ সংঘর্ষের ফলে গতিবেগের কোনকপ পরিবর্তন হয় না। সুতরাং সংঘর্ষের পূর্বে AB দিকে অণুটির ভরবেগ (momentum) হইল  $+mu$  এবং সংঘর্ষের পরে ঐ একই দিকে ভরবেগ  $-mu$ । অতএব প্রতি সংঘর্ষের জন্য ভরবেগের পরিবর্তন = প্রাথমিক ভরবেগ—অন্তিম ভরবেগ  $= mu - (-mu) = 2mu$ ।

ঘনকের দুইটি বিপরীত গায়ে দূরত্ব যদি  $l$  সে. মি. হয়, তাহা হইলে বুঝা যায়

যে, প্রতি  $l$  সে. মি. পথ অতিক্রম করিবার পর আধারের গাজে অণুটির এক একটি সংঘর্ষ ঘটে ; অতএব প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা  $= \frac{u}{l}$  । সুতরাং  $u$  সংগঠকের জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন — প্রতি সংঘর্ষের ফলে ভরবেগের পরিবর্তন  $\cdot$  প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা  $2mu \cdot \frac{u}{l} = \frac{2mu^2}{l}$  । অনুক্রপভাবে, অপর সংগঠকদ্বয়  $v$  ও  $w$ -এর জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন হইবে যথাক্রমে  $\frac{2mv^2}{l}$  ও  $\frac{2mw^2}{l}$  । অতএব, প্রতি অণুর জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন  $= \frac{2m}{l} (u^2 + v^2 + w^2)$

$$= \frac{2mc^2}{l} \left[ \text{যেহেতু, গতিবিদ্যা অনুযায়ী, } c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \right]$$

গ্যাসটিতে যেহেতু সর্বমোট  $n$ -সংখ্যক অণু বর্তমান, অতএব গ্যাসাধারের গাজের উপর মোট ক্রিয়া প্রতি অণুর ক্রিয়ার  $n$  গুণ হইবে, অর্থাৎ সকল অণুর জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন হইবে,  $\frac{2mnc^2}{l}$  ।

নিউটনের দ্বিতীয় গতিসূত্র হইতে আমরা জানি, কোন বস্তুর উপর প্রযুক্ত বল উহার ভরবেগের পরিবর্তনের হারের সমান। আলোচ্য ক্ষেত্রে ঘনকের ছয়টি অঙ্গার্গ্যের উপর প্রযুক্ত মোট বল  $= P \cdot 6l^2$  [ $P$  = চাপ - প্রতি একক ক্ষেত্র-ফলের উপর প্রযুক্ত বল,  $l^2$  ঘনকের প্রতি গাঠের ক্ষেত্রফল] ।

$$\therefore 6Pl^2 = \frac{2mnc^2}{l}$$

$$\text{অর্থাৎ, } P = \frac{mnc^2}{3l^3} = \frac{mnc^2}{3V} \left[ \text{যেহেতু, আয়তন, } V = l^3 \right]$$

$$\text{অর্থাৎ, } PV = \frac{1}{3} mnc^2 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2.10)$$

উপরের সূত্রটি যদিও একটি ঘনক আকৃতির অধারের ক্ষেত্রে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইহা যে-কোন আকৃতির পাত্রের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; কারণ যে-কোন পাত্রকেই মূলতঃ বহুসংখ্যক অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ঘনকের সমষ্টি বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে । 2.10 নং সমীকরণটি প্রতি ঘনকের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কিন্তু যে তলগুলি দুইটি পাশাপাশি ঘনকের সাধারণ অঙ্গ, তাহাদের উভয় পার্শ্বে প্রযুক্ত বিপরীতমুখী চাপ পরস্পরকে প্রশমিত করে এবং ফলতঃ গ্যাসীয় চাপ প্রকৃতপক্ষে শুধুমাত্র প্রান্তিক ঘনকগুলির বহির্মুখী তলের উপর ক্রিয়াশীল হয়, অতীত বিচারে এই তলগুলির মোট ক্ষেত্রফল পাত্রের তলসমূহের ক্ষেত্রফলের সমষ্টির সমান ।

**গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল (Root-Mean-Square Speed) :** উপরের আলোচনার গ্যাসীয় অণুসমূহের গড় গতিবেগকে  $c$  বলা হইয়াছে। কিন্তু ইহা প্রকৃত গড় গতিবেগ নহে ; প্রকৃত গড় গতিবেগকে  $\bar{c}$  চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়।  $c$ -কে বলা হয় গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল (সংক্ষেপে গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল)। অণুসমূহের গতিবেগের বর্গের গড় মানের বর্গমূলকে গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল (RMS speed) বলা হয়। ধরা যাক, দুইটি অণুর গতিবেগ যথাক্রমে প্রস্থি সেকেন্ডে ১ ও ৭ সেটিমিটার ; উহাদের প্রকৃত গড় গতিবেগ  $\frac{1+7}{2}=4$  সে. মি./সেকেন্ড মাত্র, কিন্তু গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূল  $\sqrt{\frac{1}{2}(1^2+7^2)}=5$  সে. মি./সেকেন্ড। উপরের গণনাদিতে গড় গতিবেগ,  $\bar{c}$  এর পরিবর্তে গড়-দ্বিঘাতীয় গতিবেগের বর্গমূল  $c$  ব্যবহার করিবার কারণ এই যে, গ্যাসের মোট গতিশক্তির পরিমাণ হইল  $\frac{1}{2}mnc^2$  ( $\frac{1}{2}m\bar{c}^2$  নহে)। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, প্রতি সেকেন্ডে ১ ও ৭ সে. মি. গতিবেগবিশিষ্ট অণু দুইটির মোট গতিশক্তির পরিমাণ  $\frac{1}{2}m(1)^2 + \frac{1}{2}m(7)^2 = 2 \times \frac{1}{2}m(5)^2 =$  মোট অণু-সংখ্যা  $\times \frac{1}{2}$  (প্রতি অণুর ভর)  $\times$  (গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ-বর্গমূল) $^2 = \frac{1}{2}mnc^2$ ।

কোন গ্যাসের মোট গতিশক্তি যদি সকল অণুর মধ্যে সমান অংশে ভাগ করিয়া দেওয়া হয়, তাহা হইলে প্রতিটি অণুর যে গতিবেগ হইবে তাহাকেই গড়-দ্বিঘাতীয় বেগ-মূল বলে। ধরা যাক,  $n$ -সংখ্যক অণুর গতিবেগ যথাক্রমে  $c_1, c_2, c_3, c_4, \dots, c_n$  ; উহাদের গড় গতিবেগ,  $\bar{c}$  ও গড়-দ্বিঘাতীয় গতিবেগ-এর বর্গমূল,  $c$  নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\text{গড় গতিবেগ, } \bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + \dots + c_n}{n} \quad \dots \quad (2.11)$$

$$\text{গড়-দ্বিঘাত-বেগ-মূল, } c = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + \dots + c_n^2}{n}} \quad \dots \quad (2.12)$$

(ক) বয়েল সূত্র প্রতিপাদন : ২.১০ নং সমীকরণ  $PV = \frac{1}{2}mnc^2$  হইতে স্পষ্টতই বুঝা যায় যে, স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট পরিমাণ যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণের দক্ষিণ পার্শ্বের মান অপরিবর্তনীয় ধ্রুবক, কারণ  $m$  ও  $n$  স্পষ্টতঃ ধ্রুবক সংখ্যা এবং স্থির তাপমাত্রায় গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগের বর্গমূলও ধ্রুবক ( $c$ -এর মান বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইলে অণুসমূহের মোট গতিশক্তির বৃদ্ধি সূচিত হয় ; কোন বাহ্যিক উৎস হইতে তাপ গ্রহীত না হইলে ইহা সম্পূর্ণ অসম্ভব)।

সুতরাং, স্থির তাপমাত্রায়  $PV =$  ধ্রুবক ; ইহাই বয়েল সূত্র।

(খ) চার্লস সূত্র প্রতিপাদন : কোন বাহ্যিক উৎস হইতে তাপ সরবরাহ

যায়। গ্যাসের তাপমাত্রা বর্ধিত করা হইলে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, গ্যাসীয় অণুসমূহের মোট গতিশক্তির পরিমাণ অবশ্যই বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইবে। সুতরাং, ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে যে, গ্যাসীয় অণুর স্থানান্তর-ঘটিত (translational) গতিশক্তির গড় মান গ্যাসের তাপমাত্রার পরিমাপক এবং উহা চরম তাপমাত্রার সহিত সমানুপাতিক, অর্থাৎ, গতিশক্তি  $\propto T$  ; অর্থাৎ, গতিশক্তি = ধ্রুবক  $\times T$ ।

$$\text{আমরা জানি, } PV = \frac{1}{3}mnc^2 = \frac{2}{3}n(\frac{1}{2}mc^2)।$$

$$\text{সুতরাং, } PV = \frac{2}{3} \times \text{মোট গতিশক্তি} = \text{ধ্রুবক} \times T \quad \dots (2.13)$$

ইহাই চার্লস সূত্র।

অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন অবিরাম গতির জন্য উহারা অনবরত স্থান পরিবর্তন করে। সরলরৈখিক পথে গতি-জনিত শক্তিকে স্থানান্তর-ঘটিত গতি শক্তি বলা হয় ; কোন গ্যাসের চরম তাপমাত্রা,  $T$ , উহার অণুসমূহের স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তির মোট পরিমাণের সহিত সমানুপাতিক।

গ্যাসীয় অণুর গতিশক্তি : 2.13 নং সমীকরণটিকে 1 মোল গ্যাসের প্রসঙ্গে প্রয়োগ করিলে এবং নিম্নলিখিতরূপে কিছুটা ভিন্নভাবে লিখিলে আণবিক গতিশক্তি ও চরম তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

$$\text{প্রতি মোল গ্যাসের মোট গতিশক্তি} = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}RT \quad \dots \dots (2.14)$$

স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তির তিনটি স্বাভাব্য-মাত্রা (degree of freedom) আছে, অর্থাৎ ইহাকে তিনটি বিভিন্ন দিকে বিভক্ত করা যাইতে পারে ; সুতরাং লেখা যায় :

$$\text{প্রতি স্বাভাব্য-মাত্রার জন্য প্রতি মোলের সমগ্র গতিশক্তি} = \frac{1}{2}RT \quad \dots (2.15)$$

$$\text{প্রতি স্বাভাব্য-মাত্রার জন্য প্রতি অণুর গতিশক্তি} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N} = \frac{1}{2}kT \quad \dots (2.16)$$

$$[k (= \frac{R}{N}) \text{ ধ্রুবকটিকে বোল্টজ্‌মান ধ্রুবক বলা হয়}]$$

যেহেতু একই তাপমাত্রায় সকল গ্যাসের অণু প্রতি গড় গতিশক্তি সমান, অতএব 2.10 সমীকরণ হইতে সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপ প্রতি একক আয়তনের অণুসংখ্যার সহিত সমানুপাতিক। এই তথ্যটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ, কারণ ইহা হইতে বুঝা যায় যে, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় রাসায়নিক প্রকৃতি নির্বিশেষে বড় বা ছোট সকল অণুই সমান চাপ দেয়। হাইড্রোজেন অণু অপেক্ষা ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লুরোরাইড অণু একশত সত্তরগুণ অধিক ভারী হওয়া সত্ত্বেও একই তাপমাত্রায় উভয়েই সমান চাপ দেয়। আপাতদৃষ্টিতে ইহা অতি বিস্ময়কর মনে হইলেও এই ধাঁচার সমাধান অতি সহজেই করা যাইতে পারে যদি



আমরা আরও জানি যে, একই তাপমাত্রার বড় বা ছোট সকল অণুর স্থানান্তর-ঘটিত গড় গতিশক্তির মান সমান।

ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তি ছাড়াও অণুর আরও অন্য ধরনের গতিশক্তি থাকিতে পারে। অণুটি আপন ভরকেন্দ্রের চতুর্দিকে ঘুরিতে পারে, অথবা অণুটির সংগঠক পরমাণুসমূহ কম্পিতও হইতে পারে; সুতরাং স্থানান্তর-ঘটিত গতিশক্তি ছাড়াও অণুর ঘূর্ণন-জনিত গতিশক্তি (Rotational kinetic energy) ও কম্পন-জনিত গতিশক্তি (Vibrational kinetic energy) থাকিতে পারে; কিন্তু শুধুমাত্র স্থানান্তর ঘটিত গতিশক্তিই গ্যাসীয় তাপমাত্রার সঠিক পরিমাপক এবং চরম তাপমাত্রার সমানুপাতিক।

(গ) অ্যাভোগাড্রো সূত্র প্রতিপাদন : ধরা যাক, দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রা একই। মনে করা যাক, মোট অণুসংখ্যা এবং প্রতি অণুর ভর প্রথম গ্যাসের ক্ষেত্রে যথাক্রমে  $n_1$  ও  $m_1$  এবং দ্বিতীয় গ্যাসের ক্ষেত্রে যথাক্রমে  $n_2$  ও  $m_2$ । যেহেতু গ্যাস দুইটির তাপমাত্রা সমান, অতএব দুইটি গ্যাসেরই প্রতি অণুর গড় গতিশক্তি সমান হইবে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{1}{2}m_1c_1^2 = \frac{1}{2}m_2c_2^2; \text{ অর্থাৎ } m_1c_1^2 = m_2c_2^2$$

2.10 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$PV = \frac{1}{3}m_1n_1c_1^2 = \frac{1}{3}m_2n_2c_2^2$$

উপরের সমীকরণদ্বয়ের একটিকে অপরটি দ্বারা ভাগ করিলে দেখা যায়,  $n_1 = n_2$ ; অর্থাৎ, চাপ ও তাপমাত্রার একই অবস্থান সমান আয়তনের দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের মোট অণুসংখ্যা সমান; ইহাই অ্যাভোগাড্রো সূত্র। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আদর্শ গ্যাস সমীকরণের দ্বারা অ্যাভোগাড্রো সূত্রও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে পুরাপুরি সঠিকভাবে প্রযোজ্য নহে; একমাত্র শুধু চাপবিশিষ্ট কাল্পনিক অবস্থায়ই ইহা পুরাপুরি সঠিকভাবে খাটে (পৃঃ ৯ দ্রষ্টব্য)।

(ঘ) গ্রাহাম সূত্র প্রতিপাদন : অতি সূক্ষ্ম হিঙ্গযুক্ত পদার্থ মধ্য দিয়া কোন গ্যাসের পরিব্যাপনের হার (Rate of diffusion) নিশ্চয়ই গ্যাসীয় অণুর গতিবেগের সহিত সমানুপাতিক হইবে, অর্থাৎ—

পরিব্যাপনের হার  $\propto$  গড় গতিবেগ,  $c \propto c$ ।

2.10 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$c = \sqrt{\frac{3PV}{mn}} = \sqrt{\frac{3P}{d}} \left[ \text{যেহেতু, } \frac{mn}{V} = \frac{\text{ভর}}{\text{আয়তন}} = \text{ঘনত্ব} = d \right]$$

পরিব্যাপনের হার  $\propto \frac{1}{\sqrt{d}}$

ইহাই গ্রাহ্যের পরিব্যাপন সূত্র। এই বিষয়ে ২৩ পৃষ্ঠার আরও বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

(ঙ) গ্যাসীয় অণুর গড় গতিবেগ :  $PV = \frac{1}{3}mnc^2$  সমীকরণটিতে  $c$  বাতীত অপর সকল রাশিগুলির মান জানা আছে বলিয়া উহার মান সহজেই গণনার দ্বারা নির্ণয় করা যাইতে পারে। উদাহরণরূপ, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার অক্সিজেন অণুর গতিবেগ গণনার পদ্ধতি নিম্নে আলোচিত হইতেছে। Eqn. 2-10 এক মোল অক্সিজেনের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$PV = \frac{1}{3}mnc^2$$

$$\text{অর্থাৎ, } c^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}; \text{ অর্থাৎ, } c = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \dots (2-17)$$

[ যেহেতু, 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে মোট ভর,  $mn$  = আণবিক ভর,  $M$  ]

$$\therefore c = \sqrt{\frac{3 \times 8.313 \times 10^7 \times 273}{32}} = 46,000 \text{ সে. মি./সেকেন্ড}$$

$$= (\text{প্রায়}) \frac{1}{2} \text{ কিলোমিটার/সেকেন্ড}$$

এই গতিবেগ  $c$  আসলে গড় দ্বিবাতির গতিবেগ-এর বর্গমূল, প্রকৃত গড় গতিবেগ  $\bar{c}$ -এর মান ইহা অপেক্ষা অল্প কিছু কম,  $\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ । ইহা লক্ষ্যীয়, 2-17 নং সমীকরণটিকে  $c = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$  এইভাবেও লেখা যাইতে পারে। —

সুতরাং বুঝা যাইতেছে যে, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার অক্সিজেন অণুর গতিবেগ প্রতি সেকেন্ডে প্রায় এক-চতুর্থাংশ মাইল, অর্থাৎ প্রতি ঘণ্টার প্রায় হাজার মাইল। অন্তর্ভাবে বলা যাইতে পারে, সাধারণ অবস্থার গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ শব্দ বা অভিক্রান্ত জেটবিমানের গতিবেগের সহিত তুলনীয়। ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, অণুর গতিবেগ গ্যাসীয় চাপের উপর নির্ভরশীল নহে এবং যে সকল অণুর  $\frac{T}{M}$  (অর্থাৎ,  $\frac{\text{তাপমাত্রা}}{\text{আণবিক ভর}}$ ) এর মান সমান, তাহাদের গতিবেগ একই। যে-কোন পাত্রেই এক কোণে কিছু পরিমাণ গ্যাস রাখিলে উহা পাত্রেই সমগ্র আয়তন ব্যাপিত্ব কেন ছড়াইয়া পড়ে, এমন কি মাধ্যাকর্ষণ বলের বিরুদ্ধেও, তাহা গ্যাসীয় অণুর এইরূপ অত্যাধিক গতিবেগ হইতে সহজেই বুঝা যায় ; অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন দ্রুতগতির জন্য গ্যাসটি অভি সহজেই সমগ্র পাত্রে সমসত্ত্বভাবে পরিব্যাপ্ত হয়।

আমাদের সৌভাগ্য, হরভো মহান সৃষ্টিকর্তার মহিমাময় পরিকল্পনার অন্ততম বৈচিত্র্য যে, অক্সিজেনের অণুসমূহের গতিবেগ এই পর্যায়ের। এই গতিবেগ যদি উহার কুড়িগুণ বা কিছু বেশী হইত, তবে সমস্ত অক্সিজেন অণুগুলি পৃথিবীর মাধ্যাকর্ষণকে অগ্রাহ্য করিয়া মহাশূন্যের পথে ছুটিয়া পালাইত। একই কারণে

চন্দের মাধ্যাকর্ষণ শক্তি পৃথিবীর শক্তির এক-বর্থাংশ মাত্র হওয়ার উহা অক্সিজেন অণুগুলিকে ধরিয়া রাখিবার পক্ষে নিভান্তই দুর্বল এবং সেইজন্যই উহা জীবন প্রতিপালনে অক্ষম একটি মরুদেশে পরিণত হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে, পৃথিবীর উচ্চতর বায়ুস্তরে জলীয় বাষ্পসমূহ সূর্যের অতিবেগুনী রশ্মি ধিকীরণের সংস্পর্শে আসিয়া অনবরত হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনে বিয়োজিত হইতেছে ; হাইড্রোজেন অণুসমূহেব গতিবেগ উচ্চতর হওয়ার তাহাদের প্রায় সবগুলিই পৃথিবীর মাধ্যাকর্ষণ ক্ষেত্র পরিত্যাগ করিয়া বাহির হইয়া যায় এবং অক্সিজেন অণুগুলি বেশীর ভাগই আমাদের বায়ুস্তরে রহিয়া যায়।

গ্যাসীয় অণুর অত্যাচ্ছ গতিবেগের দ্রুপ মনে হইতে পারে যে, কোন ঘরের এক কোণে একটি গ্যাস (ধরা যাক, কোন সুগন্ধ) বাখা হইলে প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই হয়ত ঘরের অপর প্রান্তে উহার অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যাইবে ; কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এইরূপ ঘটে না। ইহার কারণ, এক বিন্দু হইতে অপব কোন বিন্দুতে যাওয়ার পথে যে-কোন নির্দিষ্ট অণুর সহিত অপর অণুসমূহের সম্ভবপর সকল কোণে (angle) অসংখ্যবার পারস্পরিক সংঘর্ষ ঘটে এবং ফলতঃ যে-কোন অণুর প্রকৃত গতিপথ অত্যন্ত জঁাকাঝঁাকা ধরণের ও অণুটির ঘোট স্থানান্তরের (displacement) তুলনায় বহুগুণ বেশী।

অণু সর্বদা সরলরেখায় চলে এবং উহাদের মধ্যে অবিরাম পারস্পরিক সংঘর্ষ ঘটে—ইহা অতি সরল একটি পরীক্ষার দ্বারা সহজেই প্রমাণিত করা যাইতে পারে ( 5 নং

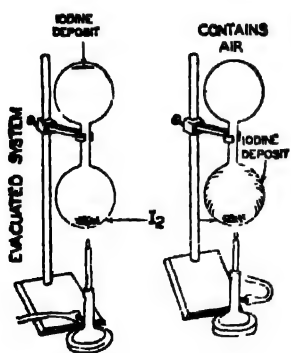


Fig. 5—গ্যাসীয় অণুর সরলরৈখিক গতিপথের পরীক্ষামূলক প্রমাণ

চিত্র)। বায়ুশূন্য পাত্রে নিম্নাংশে রক্ষিত আয়োডিন উত্তাপ প্রস্রোদের প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই সরাসরি বিপরীত অংশে সঞ্চিত হয় ; গ্যাসীয় অণুর সরলরৈখিক পথে অতি দ্রুতগতি ইহা হইতে সুস্পষ্ট। অপরপক্ষে, বায়ুপূর্ণ পাত্রটির ক্ষেত্রে ভিন্ন অবস্থা লক্ষ্য করা যায় ; পাত্রটির শুধুমাত্র উপরাংশের পরিবর্তে উহার সর্বত্রই আয়োডিন ধীরে ধীরে সঞ্চিত হয়। ইহার কারণ, এই ক্ষেত্রে বায়ুর অণুর সহিত সংঘর্ষের ফলে আয়োডিন অণুগুলি পূর্বে আলোচিত সরলরৈখিক গতিপথ হইতে বিচ্যুত হইয়া পাত্রের সর্বত্র ছড়াইয়া পড়ে।

গড় অবোধ পথ (Mean Free Path) : দুইটি পর্যায়ক্রমিক সংঘর্ষের অন্তর্বর্তী কালে গ্যাসীয় অণু যে গড় দূরত্ব অতিক্রম করে তাহাকে গড় অবোধ পথ বলা হয়।

$\text{CO}_2$  অণুর ব্যাস প্রায়  $4\text{\AA}$  এবং গড় অবাধ পথ প্রায়  $400\text{\AA}$ ;  $\text{N}_2$  অণুর ব্যাস ও গড় অবাধ পথ যথাক্রমে  $3\text{\AA}$  ও  $600\text{\AA}$ । সুতরাং, দেখা যাইতেছে যে, স্বাভাবিক চাপ ও তাপমাত্রার পর পর দুইটি সংঘর্ষের অন্তর্বর্তীকালে যে-কোন গ্যাসীয় অণু গড়পড়তা বিচারে উহার আণবিক ব্যাসের প্রায় একশো গুণেরও বেশী দূরত্ব অতিক্রম করে। গ্যাসীয় অণুর গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য গ্যাসীয় চাপের উপর নির্ভরশীল। চাপ হ্রাস করিলে গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য অতিক্রম হারে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়; মহাশূন্যে—যেখানে গ্যাসীয় চাপ নিভান্তই স্বল্প, প্রায়  $10^{-14}$  মি. মি.—সেখানে একটি হাইড্রোজেন অণু করেক লক্ষ মাইল পথ নির্বিঘ্নে বিনা বাধার অতিক্রম করিবার পর তবেই উহার সহিত অপর কোন হাইড্রোজেন অণুর সংঘর্ষ ঘটে।

গ্যাসের গভীর্ণ-আণবিক চিত্র (Kinetic-Molecular Picture of a Gs): প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার সাধারণ গ্যাসসমূহ, যথা অক্সিজেন বা কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবস্থা সম্পর্কে অতি সহজেই একটি সুস্পষ্ট চিত্র কল্পনা করা যাইতে পারে। উহাদের অণুসমূহের ব্যাস প্রায়  $4\text{\AA}$  এবং পাশাপাশি যে-কোন দুইটি অণুর মধ্যে পারস্পরিক দূরত্ব গড়পড়তা বিচারে,  $40\text{\AA}$ । অণুগুলির গড় গতিবেগ প্রতি সেকেন্ডে প্রায় আশ কিলোমিটার এবং যে-কোন অণু গড় বিচারে প্রায়  $400\text{\AA}$  দূরত্ব (গড় অবাধ পথ) অতিক্রম করিবার পর অপর কোন অণুর সহিত সংঘর্ষে লিপ্ত হয়; সুতরাং, যে-কোন নির্দিষ্ট অণু উহার কাছাকাছি অনেকগুলি অণুকে ছাড়াইয়া যাইবার পর তবেই উহা অপর কোন অণু দ্বারা বাধাপ্রাপ্ত হয়। যে-কোন অণু প্রতি সেকেন্ডে প্রায় করেক শত কোটি বার ( $8 \times 10^9$ ) সংঘর্ষে লিপ্ত হয়; অণুর গতিবেগকে গড় অবাধ পথের দৈর্ঘ্য দ্বারা ভাগ করিলে এই সংখ্যা পাওয়া যায়।

(৬) আণবিক গতিবেগের বন্টনের প্রকৃতি (Distribution of Molecular Velocities): কোন গ্যাসেই সকল অণুর গতিবেগ সমান নহে, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে অতি স্বল্প হইতে অতি উচ্চ মানের সকলপ্রকার গতিবেগ যে-কোন গ্যাসে বর্তমান। ইহার কারণ, যদি ধরিয়াও লওয়া হয় যে প্রারম্ভিক অবস্থার সকল অণুর গতিবেগ সমান ছিল, তাহা হইলেও সম্ভবপর সকল কোণে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলে অণুসমূহের মধ্যে গতিবেগের অসমবন্টন ঘটে। বিজ্ঞানী ম্যাক্সওয়েল সর্বপ্রথম (1860) এই পরিস্থিতির গাণিতিক বিশ্লেষণ করেন এবং গতিবেগের বন্টনের প্রকৃতি নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন।  $0^\circ\text{C}$  ও  $100^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার অক্সিজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে গতিবেগের বন্টনের প্রকৃতি ৬ নং চিত্র হইতে বুঝা যাইবে। মোট অণুর যে ভগ্নাংশের গতিবেগ  $c$  ও  $c+dc$ -এর মধ্যবর্তী ( $c$ -এর অতি স্বল্প বৃদ্ধিকে  $dc$  বলা হয়), তাহা  $c$  বিন্দুতে অঙ্কিত কোটির (ordinate) দৈর্ঘ্য দ্বারা সূচিত হয়। ইহা

লক্ষণীয় যে, অতি দ্রুত বা অতি উচ্চ গতিবেগে বিশিষ্ট অণুর সংখ্যা খুব কম, এবং

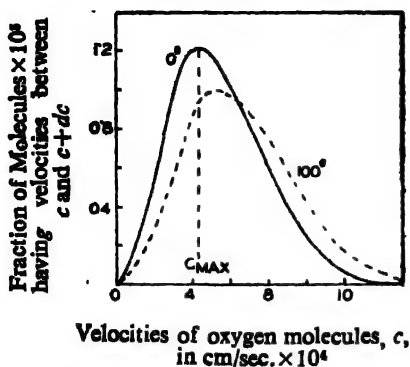


Fig. 6—অক্সিজেনের আণবিক গতিবেগের বণ্টন

যে-কোন তাপমাত্রার অণুগুলির একটি সর্বাপেক্ষা সম্ভাব্য গতিবেগ থাকে। গ্রাফের দীর্ঘবিন্দু যে গতিবেগ সূচিত করে সর্বাধিক সংখ্যক অণুর গতিবেগ তাহাই; এই গতিবেগকে সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ (Most probable speed),  $C_{max}$  বলা হয়। ইহা লক্ষণীয় যে, তাপমাত্রা হ্রাস করা হইলে বণ্টন-রেখার প্রকৃতি ক্রমশঃ আরও অধিক বাড়ী হইতে থাকে এবং সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগের মান হ্রাস পায়।

অণুর যে ভগ্নাংশের গতিবেগ প্রতি সেকেন্ডে, ধরা যাক, 50,000 হইতে 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী, তাহা নির্ণয় করিতে হইলে ঐ দুইটি গতিবেগ দ্বারা নির্দেশিত বিন্দুদ্বয়ে দুইটি কোটি অঙ্কিত করা প্রয়োজন। বক্ররেখার নিম্নাংশে নির্দিষ্ট কোটিটির দ্বারা সীমিত অংশের ক্ষেত্রফল এবং বক্ররেখার নিম্নাংশের সমগ্র ক্ষেত্রফলের অনুপাত লইলে নির্ণেয় ভগ্নাংশের মান পাওয়া যাইবে। ধরা যাক, এই ভগ্নাংশের মান এক তৃতীয়াংশ; ইহা হইতে বুঝা যায়, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে মোট অণুর এক-তৃতীয়াংশের গতিবেগ প্রতি সেকেন্ডে 50,000 ও 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী এবং অপর সকল অণুর গতিবেগ হয় ইহার বেশী, নতুবা কম। মনে করা যাক, এই অণু-সমষ্টিতে অবশিষ্ট অণুসমূহ হইতে পৃথক করিবার উদ্দেশ্যে উহাদের ‘লাল’ চিহ্নিত করা হইল। ঠিক পরবর্তী মুহূর্তে অথবা কিছু সময় পরে এই ‘লাল’ অণুগুলির গতিবেগ যে প্রতি সেকেন্ডে 50,000 ও 60,000 সে. মি.-এর মধ্যবর্তী থাকিবে, তাহা নাও হইতে পারে; উহাদের গতিবেগের যে-কোন মান হওয়া সম্ভবপর। কিন্তু তখনও এই নির্দিষ্ট গতিবেগবিশিষ্ট অণুর সংখ্যা মোট অণুগুলির এক-তৃতীয়াংশ-ই থাকিবে, কারণ যতগুলি ‘লাল’ অণু গতিবেগের এই নির্দিষ্ট বিস্তারের বাহিরে আসিবে, অবশিষ্ট অণুসমূহের মধ্য হইতে ঠিক ততগুলি অণু এই বিস্তারের মধ্যে প্রবেশ করিবে। অন্ততঃ বলা বাইতে পারে, দীর্ঘ সময় ধরিয়া পর্যবেক্ষণ করিলে দেখা যাইবে বিভিন্ন মুহূর্তে কোন নির্দিষ্ট অণুর গতিবেগ বিভিন্ন হইতে পারে, কিন্তু সামগ্রিকভাবে বণ্টনের প্রকৃতি সর্বদা একই থাকে।

তিন প্রকার আণবিক গতিবেগ: গ্যাসের গভীর-আণবিক ভেদে এ পর্য্যন্ত তিনটি বিভিন্ন প্রকার আণবিক গতিবেগের পরিচয় পাওয়া গিয়াছে, যথা—

(i) গড় বিবাতীয় গতিবেগ-এর বর্গমূল,  $c = \sqrt{(3P/d)}$  ... (2.18)

(ii) প্রকৃত গড় গতিবেগ,  $\bar{c} = \sqrt{(8/\pi)(P/d)}$ , .. (2.19)

এবং (iii) সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ,  $C_{max} = \sqrt{(2P/d)}$  ... (2.20)

ইহা লক্ষণীয় যে,  $c > \bar{c} > C_{max}$  (১৯ পৃষ্ঠা স্রষ্টব্য)।

(ছ) গ্যাসীয় পরিব্যাপন (diffusion) ও অনুব্যাপন (effusion) :  
অমসৃণ পোর্সেলেন (unglazed porcelain), চাপপিক্ট গ্রাফাইট, ইত্যাদি বিভিন্ন  
সহিষ্ণু পদার্থের মধ্য দিয়া গ্যাসীয় পরিব্যাপনের হার সম্পর্কে বিভিন্ন পরীক্ষা নিরীক্ষার  
ভিত্তিতে ১৮৩৩ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী গ্রাহাম নিম্নলিখিত সূত্রটি উদ্ভাবন করেন, (গ্রাহামের  
পরিব্যাপন সূত্র (Graham's Law of Diffusion) : যে-কোন গ্যাসের  
পরিব্যাপনের হার উহার ঘনত্বের বর্গমূলের সহিত ব্যস্তানুপাতিক,  
অর্থাৎ—

$$\text{পরিব্যাপনের হার} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{ঘনত্ব}}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2.21)$$

আভোগাড্রো সূত্র অথবা আদর্শ গ্যাস সমীকরণ (২.৪) হইতে সহজেই দেখানো  
যাইতে পারে যে (পৃষ্ঠা ১০, সমীকরণ নং ২.৭) গ্যাসের আণবিক ভর উহার  
ঘনত্বের সহিত সমানুপাতিক ; অতএব গ্রাহামের পরিব্যাপন সূত্রের সাহায্যে যে-  
কোন দুইটি গ্যাসের আণবিক ভরের তুলনা করা যাইতে পারে :

$$\frac{B \text{ গ্যাসের পরিব্যাপনের হার}}{A \text{ গ্যাসের পরিব্যাপনের হার}} = \sqrt{\frac{A \text{ গ্যাসের আণবিক ভর}}{B \text{ গ্যাসের আণবিক ভর}}} \quad \dots \quad (2.22)$$

হাইড্রোজেন সর্বাধিক হালকা গ্যাস বলিয়া অস্বাভাবিক সকল গ্যাস অপেক্ষা ইহার  
পরিব্যাপন-হার সবচেয়ে বেশী। বিভিন্ন গ্যাসের পরিব্যাপন-হার বিভিন্ন — এই  
তথ্যের ভিত্তিতে যে-কোন গ্যাস-মিশ্রণের উপাদানসমূহকে পৃথক করা সম্ভবপর।

(পরিব্যাপন ধর্মের বিভিন্নতার ভিত্তিতে কোন গ্যাসীয় মিশ্রণের উপাদানসমূহের  
পৃথকীকরণ বা গাঢ়ীকরণের পদ্ধতিকে অ্যাটমোলিসিস (atmolysis) বলা হয়।)  
দ্বিতীয় মহাবুদ্ধের সময় গ্যাসীয় পরিব্যাপনের ভিত্তিতে ইউরেনিয়াম মৌলের বিভিন্ন  
আইসোটোপ পৃথক করা হইয়াছিল এবং এই পদ্ধতি ২৭ নং অধ্যায়ে আলোচিত  
হইয়াছে।

পরীক্ষামূলকভাবে গ্যাসীয় পরিব্যাপনের হার নির্ধারণ করা বেশ কিছুটা কষ্টসাধ্য।  
এই কারণে সাধারণতঃ কোন পদার্থ খুব ছোট ছিদ্রের মধ্য দিয়া সমান গড় চাপে  
দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের অনুব্যাপনের (effusion) হার তুলনা করা হয়। পরিব্যাপন  
ও অনুব্যাপনের মধ্যে পার্থক্য এই যে, বাহ্যিক চাপের সাহায্যে কোন গ্যাসকে একট

ছোট হিঙ্গের মধ্য দিয়া সজোরে নির্গত করিবার পদ্ধতিকে অনুব্যাপন বলা হয় ; অপরপক্ষে, গ্যাসীয় পরিব্যাপনের ক্ষেত্রে অণুসমূহের ইতস্ততঃ লক্ষ্যবিহীন উচ্চগতির জন্ত গ্যাসটি সহিষ্ণু পদার্থের মধ্য দিয়া স্বতঃ নিষ্ক্রান্ত হয় । উভয় পদ্ধতির মধ্যে কোন মূলগত প্রভেদ নাই এবং উভয়ের ক্ষেত্রেই গ্রাহ্য্য সূত্রটি সমানভাবে প্রযোজ্য । বিসৃঙ্খ পদার্থ অথবা একাধিক পদার্থের মিশ্রণ, উভয়ের ক্ষেত্রেই অনুব্যাপন পদ্ধতিটি প্রযোজ্য বলিয়া আণবিক ভর নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে পরিব্যাপন অপেক্ষা অনুব্যাপন পদ্ধতির প্রয়োগ অধিকতর সুবিধাজনক ও ব্যাপকতর ।

ধরা যাক, একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় সমান আয়তন দুইটি বিভিন্ন গ্যাস ( A ও B ) অনুব্যাপ্ত হইতে যথাক্রমে  $t_a$  ও  $t_b$  সময় লাগে । অনুব্যাপনের জন্ত প্রয়োজনীয় সময় স্বভাবতঃই অনুব্যাপন-হারের সহিত ব্যস্তানুপাতিক ; অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{t_a}{t_b} = \frac{\text{B-এর অনুব্যাপনের হার}}{\text{A-এর অনুব্যাপনের হার}} = \sqrt{\frac{\text{A-এর আণবিক ভর}}{\text{B-এর আণবিক ভর}}} \quad \dots (2.23)$$

গ্যাসের গভীর-আণবিক ভরের ভিত্তিতে গ্রাহ্য্য সূত্রের তাত্ত্বিক প্রতিপাদন ১৮ পৃষ্ঠার আলোচনা করা হইয়াছে । পরিব্যাপন সংক্রান্ত পরীক্ষার ফলাফল হইতে আণবিক ভর গণনা পদ্ধতি নীচের উদাহরণটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে ।

উদাহরণ 1 একটি পাতলা পর্দাবদ্ধে ছোট হিঙ্গের মধ্য দিয়া 100 c. c. বিসৃঙ্খ ওজোন গ্যাস 1 মিনিটে অনুব্যাপ্ত হয় ; অনুরূপ অবস্থায় 100'c. c ক্লোরিনের জন্ত 72 সেকেন্ড সময় প্রয়োজন হয় । ক্লোরিনের বাষ্প ঘনত্ব 35.5 হইলে ওজোনের আণবিক সংকেত নির্ণয় কর [ O=16, Cl=35.5 ] ।

$$\frac{\text{ক্লোরিনের অনুব্যাপনের হার}}{\text{ওজোনের অনুব্যাপনের হার}} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের ঘনত্ব}}{\text{ক্লোরিনের ঘনত্ব}}} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের আণবিক ভর}}{\text{ক্লোরিনের আণবিক ভর}}}$$

$$\text{অর্থাৎ, } 2.23 \text{ সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই, } \frac{60}{72} = \sqrt{\frac{\text{ওজোনের আণবিক ভর}}{2 \times 35.5}}$$

$$\text{অর্থাৎ, ওজোনের আণবিক ভর (আনুমানিক)} = \left( \frac{60}{72} \right)^2 \times 2 \times 35.5 = 49.3$$

যেহেতু একাধিক অক্সিজেন পরমাণু লইয়া ওজোনের এক-একটি অণু গঠিত, অতএব ওজোনের আণবিক ভর অক্সিজেনের পারমাণবিক ভরের, অর্থাৎ 16-এর যোন পূর্ণ গুণিতক হইতে হইবে । সুতরাং ওজোনের সঠিক আণবিক ভর = 48.0, অর্থাৎ ওজোনের আণবিক সংকেত হইল  $O_3$  ।

অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা ( Avogadro Number ) : এক গ্রাম-অণু পরিমাণ সকল পদার্থের মোট অণুসংখ্যা সমান, এবং এই সংখ্যাকে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (N) বলা হয় । অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা অতীব গুরুত্বপূর্ণ ধ্রুবক রাশি এবং ইদানীং বহু বিভিন্ন পদ্ধতিতে ইহার মান নির্ণয় করা হইয়াছে । অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সর্বাধিক নির্ভরযোগ্য মান হইল  $6.023 \times 10^{23}$  । স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে-কোন মৌলের

এক-একটি পরমাণুর প্রকৃত ওজন উহার পারমাণবিক ওজনের  $1/N$  গুণ। অনুরূপ-ভাবে একটি অণুর ওজন  $= (1/N) \times$  আণবিক ওজন। প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় প্রতি সি. সি. আয়তনে কোন গ্যাসের অণুসংখ্যাকে বলা হয় লশ্‌মীট সংখ্যা ( Loschmidt Number )।

আ্যভোগাড্রো সংখ্যা এত বড় যে আমরা ইহার সহজে সূচাকল্পে ধাবণাই করিতে পারি না। ইহাকে এইভাবে বলা হইতে পারে যে, যদি কোন পদার্থের এক গ্রাম-অণু লওয়া হয়, যেমন 12 গ্রাম কার্বন  $^{12}\text{C}$ , এবং পৃথিবীর সমস্ত লোক যদি দৈনিক আট ঘণ্টা প্রতি সেকেন্ডে একটা এই হারে এই অণুগুলি ( আ্যভোগাড্রো সংখ্যা ) গণনা কবে তবে গণনা শেষ করিতে দুই কোটি বৎসর লাগিবে। অন্যভাবে, প্রতিটি অণু ক যদি টেনিস বলের আকারে কল্পনা করা হয় এবং তাহাদের একত্রে ভূপীকৃত করা হয়, তাহা হইলে সেই ভূপটি আমাদের পৃথিবীর দশগুণ আকার ধারণ করিবে। সাধারণ চাপে যে কোন গ্যাসে অণু-সংখ্যার বিরাটত্বের সহজেই ধারণা হইতে পারে, যদি মনে রাখা হয় যে পারদের এক কোটি ভাগের একভাগ mm-এর ( $10^{-7}$  mm of Hg) মত নিয়চাপের এক সি. সি. গ্যাসে পৃথিবীর মোট লোকসংখ্যাবও (400 কোটিরও বেশী) বেশী অণু থাকে। এমন কি, আন্তঃ গ্রহনক্ষত্রীয় মহাশূন্যে ( $10^{-14}$  mm of Hg) অতি গভীর নিয়চাপেও প্রতি ঘন সে. মি.তে কয়েক শত অণু রহিয়াছে।

### গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ ( Specific Heat of Gases )

$C_p$  ও  $C_v$ -এর সংজ্ঞা : কোন গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড বর্ধিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহা গ্যাসটির পারিপাশ্বিক ভৌত অবস্থার উপর নির্ভরশীল। দেখা যায়, কোন গ্যাসকে স্থির চাপে অথবা স্থির আয়তনে রাখিয়া উত্তপ্ত করিলে প্রতি ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড তাপমাত্রা পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় তাপের পরিমাণ বিভিন্ন হইয়া থাকে, অর্থাৎ আপেক্ষিক তাপ বিভিন্ন হয়। সুতরাং যে-কোন গ্যাসের সুনির্দিষ্ট দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপ আছে ;—(i) স্থির চাপে প্রাপ্ত আপেক্ষিক তাপকে  $c_p$  দ্বারা, এবং (ii) স্থির আয়তনে প্রাপ্ত আপেক্ষিক তাপকে  $c_v$  দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

(i) গ্যাসীয় চাপ অপরিবর্তিত রাখিয়া এক গ্রাম গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী-সেন্টিগ্রেড পরিবর্তিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহাকে স্থির চাপে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ ( $c_p$ ) বলা হয়। অবশ্য চাপ স্থির থাকিবার দরুণ তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে আয়তনের প্রয়োজনানুগ পরিবর্তন ঘটে।

(ii) গ্যাসীয় আয়তন অপরিবর্তিত রাখিয়া এক গ্রাম গ্যাসের তাপমাত্রা এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড পরিবর্তিত করিতে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রয়োজন, তাহাকে স্থির আয়তনে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ ( $c_v$ ) বলা হয়। এই ক্ষেত্রে আয়তন স্থির রাখিবার দরুণ গ্যাসীয় চাপের প্রয়োজনানুরূপ পরিবর্তন ঘটে।

রাসায়নিক গণনাদিতে পদার্থের ওজন-পরিমাণ সাধারণতঃ মোল-এককে প্রকাশ



করা হয় ; সুতরাং সাধারণভাবে আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তে গ্যাসের মোলার তাপধারণক্ষমতা ( সাধারণতঃ যাহাকে মোলার তাপ ( Molar heat ) বলা হয় ) সম্পর্কে বিশেষভাবে আলোচনা করা প্রয়োজন। আপেক্ষিক তাপকে আণবিক ভর দ্বারা গুণ করিলে গুণফলকে বলা হয় মোলার তাপ (Molar heat) এবং তাহাকে  $C_p = M.c_p$  ও  $C_v = M.c_v$  সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হয়। বিশেষ করণে একটি গ্যাসের মোলার তাপের মান পরবর্তী একটি তালিকার প্রদর্শিত হইয়াছে। বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, পারদ-বাষ্প ও হিলিয়াম গ্যাসের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের যথেষ্ট প্রভেদ সত্ত্বেও উহাদের প্রতি গ্রাম-পরিমাণের তাপধারণক্ষমতা মোটামুটি সমান। গভীর তত্ত্বের নিম্নলিখিত আলোচনার সাহায্যে এই ব্যাপারটি সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

**আপেক্ষিক তাপ ও গভীর তত্ত্ব** — কোন গ্যাসকে স্থির আয়তনে উত্তপ্ত করিলে প্রযুক্ত তাপশক্তি দুই ভাবে কাজ করে—(a) গ্যাসীয় অণুগুলির গতিশক্তি বৃদ্ধি পায়, আবার সঙ্গে সঙ্গে (b) গ্যাসটির আন্তঃ-আণবিক শক্তিও বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। গ্যাসের আন্তঃ-আণবিক শক্তি বলিতে অণুসমূহের স্থানান্তর-জনিত গতিশক্তি ভিন্ন অণু সর্বপ্রকার শক্তিকেই বুঝায় ; ইহা আণবিক- ঘূর্ণন-জনিত, পারমাণবিক-কম্পন-জনিত, ইত্যাদি বিভিন্নরূপ হইতে পারে। অতএব,

$$C_v = 1^\circ\text{C তাপমাত্রা পরিবর্তন-জনিত মোট গতিশক্তির বৃদ্ধি} +$$

আন্তঃ-আণবিক শক্তির বৃদ্ধি।

কিন্তু গ্যাসের গভীর তত্ত্ব ( সমীকরণ নং 2.14 ) হইতে পাওয়া যায় যে, কোন গ্যাসের 1 মোল পরিমাণের ক্ষেত্রে,  $PV = \frac{2}{3}$  গতিশক্তি।

$$\text{অর্থাৎ, গতিশক্তি} = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT।$$

সুতরাং, এই ক্ষেত্রে গতিশক্তির বৃদ্ধি  $= \frac{3}{2} R [1^\circ\text{C তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য}]$

$$\text{অতএব } C_v = \frac{3}{2} R + a \simeq 3 + a \text{ ( ক্যালরি )} \dots (2.24)$$

এখানে আন্তঃআণবিক শক্তির বৃদ্ধিকে ( তাপীয় এককে প্রকাশিত ) 'a' ধরা হইয়াছে। যেহেতু তাপীয় এককে R-এর মান প্রায় 2 ক্যালরি, অতএব আদর্শ গ্যাসের  $C_v$ -এর মান হইবে প্রায় 3, অথবা ইহার অধিক।

কোন গ্যাসকে স্থির চাপে উত্তপ্ত করিলে উহার আয়তন স্বভাবতঃই বৃদ্ধি পায় ; অতএব, এই ক্ষেত্রে প্রযুক্ত তাপশক্তি ব্যয়িত হয় (a) গ্যাসীয় অণুসমূহের গতিশক্তি বৃদ্ধি করিতে, (b) গ্যাসটির আন্তঃ-আণবিক শক্তি বৃদ্ধির জন্য, এবং (c) বাহ্যিক কার্য সম্পাদনে।

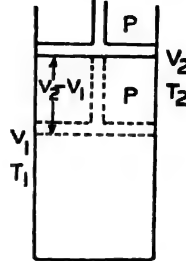
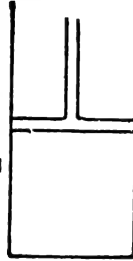
$$\text{অতএব, } C_p = 1^\circ\text{C তাপমাত্রা পরিবর্তন-জনিত মোলার গতিশক্তির বৃদ্ধি}$$

+ আন্তঃ-আণবিক শক্তির বৃদ্ধি + বাহ্যিক কার্য।

তাপ প্রয়োগকালে গ্যাসীয় চাপের মান,  $P$ , স্থির রাখিয়া গ্যাসের আয়তন যদি  $V_1$  হইতে বৃদ্ধি পাইয়া  $V_2$  হয়, তাহা হইলে গ্যাসটি দ্বারা সম্পাদিত বাহ্যিক কার্যের পরিমাণ হইবে উহার আয়তনের বৃদ্ধি ও চাপের গুণফল। 7 নং চিত্রের নক্সা হইতে ইহা সহজেই বুঝা যাইতে পারে :

Fig. 7—বহাঙ্ক:ম স্থির  
আয়তনে ও স্থির  
চাপে কোন  
গ্যাসকে উত্তপ্ত  
করা হইতেছে।

স্থির আয়তন



স্থির চাপ

$$\begin{aligned} 1 \text{ মোল গ্যাস দ্বারা সম্পাদিত } &= P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 \\ \text{বাহ্যিক কার্য} &= RT_2 - RT_1 = R(T_2 - T_1) \\ &= R[\text{তাপমাত্রা } 1^\circ\text{C পরিবর্তনের জন্য}] \end{aligned}$$

$$\therefore C_p = \frac{5}{2}R + a + R$$

$$= \frac{5}{2}R + a \approx 5 + a \text{ (ক্যালরি)} \quad \dots \dots \dots (2.25)$$

এখানেও 'a' চিহ্নটির তাৎপর্য পূর্ববৎ একই।

(ক) দ্বিবিধ মোলার আপেক্ষিক তাপের অন্তরকল : যে-কোন গ্যাসের আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অন্তরকল নিম্নলিখিতরূপে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে :

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= (\frac{5}{2}R + a) - (\frac{3}{2}R + a) = R \\ &= 2 \text{ ক্যালরি [ যেহেতু, } R = \text{প্রায় } 2 \text{ ক্যালরি]} \quad \dots (2.26) \end{aligned}$$

আপেক্ষিক তাপ দুইটির এইরূপ পারস্পরিক সম্পর্কের সভ্যতা পরবর্তী তালিকাটি হইতে প্রতিপন্ন হইবে।  $C_p - C_v$  যে একটি ধ্রুবক রাশি তাহার তাৎপর্য এই যে, বায়ুমণ্ডলের চাপের বিরুদ্ধে আয়তন বৃদ্ধির ফলে 1 মোল গ্যাস যে পরিমাণ কার্য করে তাহা গ্যাসীয় প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না, অর্থাৎ 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই সম্পাদিত কার্যের মান সমান।

(খ) আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাত : গ্যাসের উল্লিখিত দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপের অনুপাতকে সাধারণতঃ  $\gamma$  চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয় এবং নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে উহার মান পাওয়া যাইতে পারে ( $R$ -এর মান প্রায় 2 ক্যালরি ধরিয়া) :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R + a}{\frac{3}{2}R + a} = \frac{5 + a}{3 + a} < 1.66 > 1 \quad \dots (2.27)$$

উল্লিখিত ভগ্নাংশটির,  $[(5 + a)/(3 + a)]$ , মান সর্বদা 1 এবং 1.66 ( $= \frac{5}{3}$ )-এর মধ্যবর্তী থাকে ; সুতরাং, যে-কোন গ্যাসের স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে

আপেক্ষিক তাপধরের অনুপাত এমন একটি ভগ্নাংশ হইবে যাহার মান সর্বদা 1 এবং 1.66-এর মধ্যবর্তী হইবেই। বিভিন্ন গ্যাসের আপেক্ষিক তাপের নিম্নলিখিত তালিকা হইতে উপরোক্ত বস্তুবাটির সত্যতা প্রতিপন্ন হইবে।  $\gamma$  চিহ্নকে অনেক সময় পোয়াঁস' অনুপাত (Poisson ratio) বলা হয়।

### কয়েকটি গ্যাসের মোলার তাপ

গ্যাস	$C_p$	$C_v$	$C_p/C_v = \gamma$	আণবিক সংযুতি
হিলিয়াম	5.0	3.0	1.66	এক-পরমাণুক
পারদ বাষ্প	5.0	3.0	1.66	এক-পরমাণুক
হাইড্রোজেন	6.88	4.88	1.41	দ্বি-পরমাণুক
অক্সিজেন	6.96	4.96	1.40	দ্বি-পরমাণুক
কার্বন ডাইঅক্সাইড	9.55	7.55	1.30	ত্রি-পরমাণুক
জলীয় বাষ্প	8.65	6.65	1.28	ত্রি-পরমাণুক
ইথার বাষ্প	27.80	25.80	1.08	পঞ্চদশ-পরমাণুক

এক-পরমাণুক (Monatomic) গ্যাসের ক্ষেত্রে  $\gamma$  : এক-পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে  $a$  ও  $b$  সমার্থক। সুতরাং পরমাণুব কম্পন-জনিত কোনরূপ আন্তঃ-আণবিক শক্তি এইরূপ গ্যাসের থাকিতে পারে না। অতএব, তাপপ্রয়োগে এইরূপ গ্যাসীয় অণুর শক্তিবৃদ্ধিতে আন্তঃ-আণবিক শক্তি কিছুমাত্র অংশগ্রহণ করে না, অর্থাৎ  $a=0$ । এইক্ষেত্রে আপেক্ষিক তাপ দুইটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$C_p = \frac{5}{2}R, C_v = \frac{3}{2}R ; \text{ কাজেই } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.66 \dots (2.28)$$

নিম্নলিখিত গ্যাসসমূহ এবং কোন কোন কারক দ্বারা ও পারদ-বাষ্পের এক-পরমাণুক প্রকৃতি নিরূপণের জন্য আপেক্ষিক তাপধরের উল্লিখিত অনুপাত-সম্বন্ধটি প্রয়োগ করা হইয়াছে (উপরের তালিকাটি দ্রষ্টব্য)। ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, প্রতি স্বাভাবিক-মাত্রার জন্য (degree of freedom) প্রতি মোল গ্যাসের শক্তির পরিমাণ  $\frac{1}{2}RT$  (সমীকরণ নং 2.15); যেহেতু এক-পরমাণুক গ্যাসের কোনরূপ ঘূর্ণন-জনিত বা কম্পন-জনিত-শক্তি থাকিতে পারে না এবং যেহেতু আণবিক গতিবেগের তিনটি বিভিন্ন সং-গঠক আছে (অর্থাৎ স্বাভাবিক-মাত্রার সংখ্যা তিন), অতএব ইহার  $C_v = 3 \times \frac{1}{2}R = \frac{3}{2}R$ ।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $C_p - C_v = R$  সম্বন্ধটিতে  $C_p$  ও  $C_v$  হইল গ্যাসের মোলার তাপ ; পক্ষান্তরে,  $\gamma = C_p/C_v$  সম্বন্ধটিতে  $C_p$  ও  $C_v$  গ্যাসের মোলার বা আপেক্ষিক তাপ উভয়কেই বৃষ্টি করিতে পারে, কারণ ইহা একটি আনুপাতিক সম্বন্ধ মাত্র।

পরীক্ষামূলকভাবে গ্যাসের  $\gamma (=C_p/C_v)$ -এর মান নিরূপণ :

$\gamma$ -এর মান নিরূপণ করিবার জন্য সহজতম ও সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতিটি প্রথম উদ্ভাবন করেন বিজ্ঞানী কুন্ট (Kundt)। কোন গ্যাসের চাপ ও ঘনত্ব যথাক্রমে  $P$  ও  $d$  হইলে উহার মাধ্যমে শব্দের গতিবেগ  $V$  নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$V = \sqrt{\gamma P/d} \quad \dots \quad (2.29)$$

বাস্তব পরীক্ষায় দ্বারা  $V$  এর মান নির্ণয় করিলে এই সমীকরণ হইতে  $\gamma$ -এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

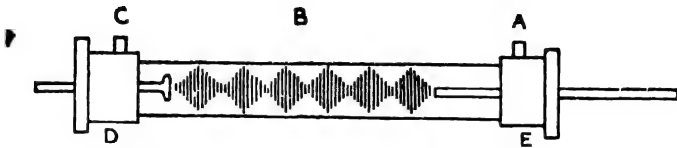


Fig. 8—গ্যাস-ব মান নিরূপণ, কুন্ট-এর নল (Kundt's tube)

কুন্ট-এর যন্ত্রটি মূলতঃ এক মিটার বা তদধিক দৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি মোটা কাঁচনল বিশেষ ; ইহার অভ্যন্তরে সামান্য পরিমাণ লাইকোপোডিয়াম ( lycopodium ) বা সুন্দর কাঠের গুঁড়া সূক্ষ্ম কোন হালকা পদার্থ ছড়ানো থাকে। নলটির দুই প্রান্তই দৃঢ়বদ্ধ ছিপি দ্বারা বদ্ধ : এক প্রান্তের C-ছিপিটির ভিতর দিয়া কাঁচ বা বাতুনির্মিত একটি দণ্ড নলের মধ্যে প্রবিষ্ট করান থাকে, যাহার অগ্রভাগ কিছু চাপটা ও প্রশস্ত। নলটির অপর প্রান্তের A-ছিপিটির মধ্যে দিয়া দীর্ঘতর আর একটি অনুক্রপ দণ্ড ভিতরে প্রবিষ্ট থাকে। এই দণ্ডটির মধ্যভাগ ছিপিটির সঙ্গে দৃঢ়সংবদ্ধ রাখা হয়। এখন কুন্ট-নলটি পরীক্ষণীয় গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করিয়া দীর্ঘতর নলটির বহিরাংশে রজন (rosin)-চূর্ণ-মাখানো একটি বস্ত্রখণ্ড দ্বারা ক্রমাগত ঘর্ষণ করা হয়। ইহার ফলে এক প্রকার কর্কশ ধ্বনি সৃষ্টি হয় এবং দণ্ডটি কম্পিত হইতে থাকে ; এই কম্পন নলের অভ্যন্তরস্থ গ্যাসে সঞ্চারিত হইয়া উহাকে কাঁপাইতে থাকে। ইহার ফলে গ্যাসীয় মাধ্যমে স্থির তরঙ্গ ( Standing Wave ) সৃষ্টি হয় এবং ফলতঃ হালকা গুঁড়াগুলি নলের দৈর্ঘ্য বরাবর স্থানে-স্থানে ছোট ছোট স্তূপের স্তায় সঞ্চিত হইয়া তরঙ্গের আকারে সজ্জিত হয়। ইতিমধ্যে অপর প্রান্তের দণ্ডটিকে পর্যায়ক্রমে কিঞ্চিৎ ভিতরে প্রবেশ করাইলে এবং বাহিরে টানিয়া আনিলে গুঁড়াগুলির তরঙ্গসম্ভা অধিকতর সুস্পষ্ট হয়। এখন, পাশাপাশি দুইটি স্তূপের মধ্যবর্তী দূরত্ব মাপিলে তাহা অবশ্যই তরঙ্গদৈর্ঘ্যের অর্ধেকের  $(\lambda/2)$  সমান হইয়া থাকে।

অতঃপর নলটির মধ্যে একই (পূর্ব পরীক্ষার গ্যাসের অনুক্রপ) চাপের বায়ু প্রবেশ

করাইয়া পরীক্ষাটি পুনরায় করা হয়। এই দুইটি পরীক্ষার ফলাফল হইতে আমরা পাই :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{\gamma_1 d_2}{\gamma_2 d_1}} \quad \dots \quad (2.30)$$

অতএব, বায়ুর  $\gamma$  ও  $d$  জানা থাকিলে পরীক্ষণীয় গ্যাসটির  $\gamma$  গণনার দ্বারা সহজেই পাওয়া যায়।

**কয়েকটি গণনা ও সমাধান :**

গ্যাস সম্বন্ধীয় বিভিন্ন গণনাদিতে  $PV = nRT = \left(\frac{g}{M}\right)RT$  সমীকরণটি সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ।

বিশেষভাবে মনে রাখা প্রয়োজন যে,  $R$ -এর মান যে-এককে প্রকাশ করা হয়  $P$  ও  $V$  সর্বদা সেই একই একক-পদ্ধতিতে (system of unit) প্রকাশ করা প্রয়োজন, অর্থাৎ ইহাদের মান সর্বদা পর-এককে প্রকাশ করিতে হইবে। এই গ্রন্থে  $R$ -এর মান সর্বদা ০.০৪২ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী/মোল বলিয়া ধরা হইয়াছে।

**উদাহরণ ২.** ২০০°C তাপমাত্রা ও ৭৫০ মি. মি. চাপে ৫ গ্রাম বেঞ্জিন বাষ্পের আয়তন ও ঘনত্ব কত হইবে?

$$P = 750 \text{ মি. মি.} = \frac{750}{760} \text{ বায়ুচাপ}$$

$$g = 5 \text{ গ্রাম}$$

$$M = C_6H_6 = 78$$

$$R = 0.082 \text{ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী}$$

$$T = 273 + 200 = 473^\circ K$$

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT \quad \text{সমীকরণে এই মানগুলি বসাইয়া}$$

আমরা পাই :

$$\frac{750}{760} \times V = \left(\frac{5}{78}\right) \times 0.082 \times 473$$

$$\text{অথবা, } V = \frac{5 \times 0.082 \times 473 \times 760}{750 \times 78} = 2.52 \text{ লিটার (উত্তর)}$$

$$d = \frac{g}{V} = \frac{MP}{RT} = \frac{78 \times 75}{76 \times 0.082 \times 473} = 1.98 \text{ g/liter (উত্তর)}$$

**উদাহরণ ৩.** ২০°C তাপমাত্রা ও ৭০ সে.মি. চাপে ৩৪.২৩ ঘন সে.মি. কসকিনের ওজন ০.০৪৪ গ্রাম। কসকিনের আপবিক ভর কত?

$$P = 70 \text{ সে. মি.} = \frac{70}{76} \text{ বায়ুচাপ}$$

$$V = 0.03423 \text{ লিটার}$$

$$g = 0.0447 \text{ গ্রাম}$$

$$R = 0.082 \text{ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী}$$

$$T = 293^\circ K$$

$$PV = \left(\frac{g}{M}\right)RT$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{70}{76} \times 0.03423 = \frac{0.0447}{M} \times 0.082 \times 293$$

$$\therefore \text{ আপবিক ভর, } M$$

$$= \frac{0.0447 \times 0.082 \times 293 \times 76}{70 \times 0.03423}$$

$$= 34.1 \text{ (উত্তর)}$$

**উদাহরণ ৪.** কোন একটি হাইড্রোকার্বনের বাষ্প অক্সিজেন অপেক্ষা ২.৪৭ গুণ বেশী ভারী; উহার আপবিক ভর কত? হাইড্রোকার্বনটির মধ্যে পড়করা ৯২.২৫ ভাগ কার্বন থাকিলে উহার সঠিক আপবিক ভর গণনা কর। [  $C=12.00, H=1.0078$  ],

$$M = \frac{gRT}{PV} = d \frac{RT}{P}; \therefore \text{ দুইটি গ্যাসের ক্ষেত্রে } \frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2}$$

$$\text{অতএব, } M_1 = M_2 \times \frac{d_1}{d_2} = 32 \times 2.47 = 79.04$$

এখন, হাইড্রোকার্বনটির মধ্যে কার্বনের শতকরা ওজন = 92.25 এবং হাইড্রোজেনের শতকরা ওজন (100 - 92.25) = 7.75 ; অতএব, কার্বন ও হাইড্রোজেনের আপেক্ষিক পারমাণবিক অনুপাত যথাক্রমে  $\frac{92.25}{12} = 7.66$ , এবং  $\frac{7.75}{1.008} = 7.69$  । সুতরাং, হাইড্রোকার্বনটির মূল সংকেত (empirical formula) হইল (CH) $x$  ।

যেহেতু, হাইড্রোকার্বনটির মোটামুটি আণবিক ভর পাওয়া গিয়াছে 79.04, সুতরাং  $x$  অবশ্যই 6 হইবে । অতএব, হাইড্রোকার্বনটির সঠিক আণবিক সংকেত হইবে (CH) $_6$ , অর্থাৎ  $C_6H_6$  এবং উহা ব প্রকৃত আণবিক ভর হইবে  $6 \times (12.00 + 1.008) = 78.048$  ।

উদাহরণ 5. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1.293 গ্রাম । 72 সে. বি চাপে কত তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1 গ্রাম হইবে ?

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায়  $P=1$  বায়ুচাপ,  $V=1$  লিটার ;  $g=1.293$  ;  $T=273^\circ K$

নির্ণয় তাপমাত্রা,  $T_1$  তে  $P_1 = \frac{72}{76}$  বায়ুচাপ ;  $V_1=1$  লিটার,  $g_1=1$

এখন,  $PV = (g/M) RT$  এবং  $P_1V_1 = (g_1/M) RT_1$

$$\text{সুতরাং, } \frac{PV}{P_1V_1} = \frac{g}{g_1} \times \frac{T}{T_1}$$

$$\text{অর্থাৎ } T_1 = g \cdot \frac{P_1V_1T}{g_1P.V} = \frac{1.293 \times 72 \times 1 \times 273}{1 \times 76 \times 1} = 334.4^\circ K = 61.3^\circ C \text{ (উত্তর) ।}$$

## প্রশ্নমালা

### (ক) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ

✓1. ‘যথেষ্ট নিম্ন চাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে’  
— বাস্তব পরীক্ষার দিক হইতে এই তথ্যের তাৎপর্য কি ?

2. যে কোন ভিনটি বিভিন্ন এককে মোলার গ্যাসীয় ধ্রুবক,  $R$ -এর মান গণনা কর । যদি মিটার, কিলোগ্রাম ও ঘণ্টা মূল একক হিসাবে গণ্য করা হয়, তাহা হইলে  $R$ -এর মান কত হইবে?  $[1.08 \times 10^8]$

3. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—সমতাপীয়, সমচাপীয় ;  $R$  ও  $RT$ -এর মাত্রা ।

4. কোন আদর্শ গ্যাসকে অভিকর্ষজ ক্ষেত্রে রাখিলে উহার ক্ষেত্রে বয়েল সূত্রটি কি রূপ পরিগ্রহ করিবে? [আভাস :—অভিকর্ষজ বল পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে গ্যাসীয় চাপও পরিবর্তিত হইবে, কিন্তু বয়েল সূত্রটি ‘চাপ  $\propto$  ঘনত্ব’ এই আকারে অবশ্যই প্রযোজ্য হইবে । Eqn. 2.9 ব্রষ্টব্য ।]

✓5. “ভর ও রাসায়নিক প্রকৃতি নিরপেক্ষভাবে সকল আদর্শ গ্যাসই তাপমাত্রার সমান বৃদ্ধির কালে সমমাত্রায় প্রসারিত হয়”—এই বিবৃতিটির সত্যতা যাচাই কর ।

6. নিম্নলিখিত বিবৃতিটি কি চার্ল'স সূত্রের বিকল্প প্রকাশভঙ্গী হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে : “রাসায়নিক প্রকৃতি অথবা তাপমাত্রা নিরপেক্ষভাবে স্থির চাপ অবস্থায় প্রতি ডিগ্রী তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে যে-কোন আদর্শ গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধির হার সমান”? চার্ল'স সূত্রের সহিত ইহার সঙ্গতি বা অসঙ্গতি বিচার কর।

আয়তনের পরিবর্তে ঘনত্ব ব্যবহার করিলে চার্ল'স সূত্রকে কিরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে?

7. একটি শোষক গোলকে রক্ষিত তরল অ্যাসিটোনের মধ্য দিয়া  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও সাধারণ বায়ুচাপে 30 লিটার বায়ু ধীরগতিতে প্রবাহিত করা হইল এবং ইহার ফলে 25 গ্রাম অ্যাসিটোন বাষ্পীভূত হইল। অ্যাসিটোনের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ গণনা কর।

[ অ্যাসিটোন দ্বারা সম্পৃক্তকরণের ফলে বায়ুর আয়তন-প্রসারণ গণনার মধ্যে ধরিলে অ্যাসিটোনের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ হইবে 200.1 মি. মি. ; অণুভার 271.3 মি. মি. ]

8.  $40^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 720 মি. মি. চাপে 2.5 গ্রাম ইথারের বাষ্পের আয়তন কত? এই অবস্থায় ইথারের বাষ্পের প্রকৃত ঘনত্ব ও অক্সিজেনের আপেক্ষিক ঘনত্ব গণনা কর। [ 91.46 সি. সি., 0.00273 গ্রাম/সি. সি. ; 2.31 ]

9. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায়  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , সালফার হেক্সাফ্লোরাইড ও ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লোরাইডের ঘনত্ব গণনা কর। (  $U=238$ ,  $F=19$  )।

(  $p\text{N}_2=0.001246$ ,  $p\text{H}_2=0.000089$ ,  $p\text{CO}_2=0.001958$ ,  $p\text{SF}_6=0.006514$ ,  $p\text{UF}_6=0.015664$  গ্রাম/সি. সি. )

10.  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 760 মি. মি. চাপে 3 লিটার ফ্লোরিনের ওজন 9.621 গ্রাম। ফ্লোরিনের আণবিক ওজন গণনা কর। [ 71.8 ]

11. মার্কানি বাষ্পের ( এক-পরমাণুক ) আপেক্ষিক একটি গ্যাসের ঘনত্ব 0.20। গ্যাসটির আণবিক ওজন কত? [ 40 ]

12.  $-30^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 300 মি. মি. চাপে একটি 10 লিটার পাত্র পূর্ণ করিতে কত গ্রাম হাইড্রোজেন প্রয়োজন হইবে? [ 0.396 গ্রাম ]

13. একটি 1 লিটার পাত্রে 20 গ্রাম কঠিন আরোডিন রাখিয়া অতঃপর  $20^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 750 মি. মি. চাপে পাত্রটিকে নাইট্রোজেন গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করা হইল এবং পাত্রটির মুখ গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হইল। পাত্রটিকে অতঃপর  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল ; এই তাপমাত্রায় আরোডিন পুরাপুরি বাষ্পীভূত হইলে পাত্রে গ্যাসীয় পদার্থের মোট চাপ কত হইবে? কঠিন আরোডিনের ঘনত্ব = 4.55 গ্রাম/সি. সি.,  $I=127$  ; গ্যাসীয় অবস্থায় আরোডিন বি-পবমাণুক।

(  $p\text{I}_2=2.41$  ;  $p\text{N}_2=1.25$  ; মোট চাপ = 3.66 বায়ুচাপ )

14. মুখ খোলা অবস্থায় একটি বোতলকে  $15^{\circ}\text{C}$  হইতে  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল। পাত্রটিতে প্রাথমিক অবস্থায় যে পরিমাণ বায়ু ছিল তাহার কত ভগ্নাংশ নিষ্কাশিত হইবে? [ 29.5% ]

15.  $10^{-7}$  মি. মি. পারদ চাপে  $30^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় প্রতি সি. সি. আয়তনে অণুর সংখ্যা গণনা কর।  $[3.19 \times 10^9]$

16. ধরা যাক, নিঃশ্বাসের সহিত যে বায়ু আমরা দেহাভ্যন্তরে গ্রহণ করি তাহার জলীয় বাষ্পচাপ 5 মি. মি. এবং প্রশ্বাসের সহিত যে বায়ু নির্গত হয় তাহা মনবদেহের তাপমাত্রা  $38^{\circ}\text{C}$ -এ জলীয় বাষ্প দ্বারা সম্পৃক্ত। সাধারণ মানুষ প্রতি দিনে 10,000 লিটার বায়ু নিঃশ্বাস প্রশ্বাসের সহিত গ্রহণ ও ভ্যাগ করিলে প্রতি দিনে দেহাভ্যন্তরের কত পরিমাণ জল বাষ্প হিসাবে নির্গত হইতেছে তাহা গণনা কর।  $38^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ = 49.7 মি. মি.।  $[414.6 \text{ গ্রাম}]$

17. গ্যাস শোষণ সংক্রান্ত একটি পরীক্ষায় 8.3 সি. সি. আপাত আয়তনবিশিষ্ট 5 গ্রাম ওজনের একটি চারকোল খণ্ডকে  $-50^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 720 মি. মি. চাপে আর্গন পূর্ণ 80 সি. সি. আয়তনের একটি আবদ্ধ পাত্রে প্রবেশ করাইলে গ্যাসীয় চাপ হ্রাস পাইয়া 49.7 মি. মি হয়। প্রতি গ্রাম চারকোলে কত পরিমাণ আর্গন শোষিত হইয়াছে তাহা গণনা কর।  $[0.0311 \text{ গ্রাম}]$

### (খ) গভীর তত্ত্ব

✓18. গ্যাসের গভীর তত্ত্বের মূল স্বীকৃতিসমূহ লিখ। এই তত্ত্বের সাহায্যে (ক) অ্যাভোগাড্রো সূত্র ও (খ) গ্রাহাম পরিব্যপন সূত্র কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায়, ঘাটোচনা কর।

19. গভীর তত্ত্বের ভিত্তিতে (ক) বয়েল সূত্র ও (খ) চার্লস সূত্র প্রতিপন্ন কর।

20. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা, গড় অবস্থার পথ, গড়-দ্বিঘাতীয়-গতিবেগ-এর বর্গমূল, অ্যাটমোলিসিস, প্রতি স্বাভাব্য মাত্রার জন্ম প্রতি অণুর গতিশক্তি।

21. (i) চাপ ও (ii) তাপমাত্রা পরিবর্তনের কালে গ্যাসীয় অণুর গড়দ্বিঘাতীয়-বেগমূল কিরূপে পরিবর্তিত হয় (i) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় ও (ii)  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রা ও 2 বায়ুচাপে হাইড্রোজেন গ্যাসের, এবং (iii)  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{CO}_2$  গ্যাসের এই গড় গতিবেগ গণনা কর।

$[184, 500 \text{ সে. মি./সেকেন্ড} ; 45,960 \text{ সে. মি./সেকেন্ড}]$

22.  $15^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইড অণুর স্থানান্তর-ঘটিত গড় গতিশক্তি গণনা কর ; প্রতি মোলের ক্ষেত্রে এই মান ক্যালোরি এককে প্রকাশ কর। গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ গণনা কর।

$[5.96 \times 10^{-14} \text{ আর্গ} ; 854.3 \text{ ক্যালরি} ; 403.7 \text{ মিটার/সেকেন্ড}]$

23.  $50^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় নাইট্রোজেন অণুর গড় গতিশক্তি গণনা কর। এক গ্রাম ভরের একটি তৌলখণ্ডের গতিবেগ কত হইলে উহার গতিশক্তি পূর্বোল্লিখিত গতিশক্তির সমান হইবে ?  $[6.69 \times 10^{-14} \text{ আর্গ} ; 11.5 \text{ সে. মি./বৎসর}]$

24. কোন্ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন অণুর গড় দ্বিঘাতীয় গতিবেগের বর্গমূলের মান  $1.2 \text{ মাইল/সেকেন্ড}$  হইবে ?  $[299.1^{\circ}\text{K}]$

25. পাতলা পর্দা দ্বারা একটি বায়ুকে সম আয়তনের দুইটি কক্ষে বিভক্ত করা



হইল এবং কক্ষের যথাক্রমে সমসংখ্যক হাইড্রোজেন অণু ও ভারী হাইড্রোজেন অণু দ্বারা পূর্ণ করা হইল। হাইড্রোজেন কক্ষের চাপ এক সে. মি. হইলে অপর কক্ষটির চাপ কত হইবে? কক্ষ দুইটির মধ্যস্থ পর্দাটি অপসারিত করিলে কি হইবে? [ 1 সে. মি. ; 1 সে. মি. ]

26 একটি আরতাকার বায়ু ক্লোরিন গ্যাস (আণবিক ভজন = 35.45) দ্বারা পূর্ণ করা হইল; এই ক্লোরিন গ্যাসে  $^{35}\text{Cl}_2$  ও  $^{37}\text{Cl}_2$ , এই দুইটি আইসোটোপ আছে। বায়ুটিকে একটি পর্দা দ্বারা দুইটি কক্ষে বিভক্ত করিয়া উভয় প্রকার ক্লোরিন অণু বিভিন্ন কক্ষদ্বয়ে রাখিলে এবং উভয় পার্শ্বের চাপ সমান হইতে হইলে পর্দাটির অবস্থান কোথায় হইতে হইবে? এই চাপ কি প্রাথমিক চাপের সমান? উভয় কক্ষের ঘনত্ব ও প্রতি সি. সি. আয়তনে অণু-সংখ্যা পূর্বের মানের সহিত তুলনা কর।

[ আভাস :—অন্তিম অবস্থায়  $n_1 : n_2$ -র মান  $(35n_1 + 37n_2)/(n_1 + n_2) = 35.45$  সমীকরণ হইতে গণনা করিতে হইবে। দৈর্ঘ্যের অনুপাতও  $n_1 : n_2$  ]

[ 3.44 : 1 ; ই। ;  $d_1 : d_2 = M_1 : M_2 = 35 : 37$  ( 2.9 নং সমীকরণ ) ; প্রতি সি. সি.-র ক্ষেত্রে  $n_1 =$  প্রতি সি. সি.র ক্ষেত্রে  $n_2 =$  প্রতি সি. সি.-র ক্ষেত্রে  $n$  ( প্রাথমিক ) ]

27. ধরা যাক, একটি গ্যাসীয় অণুকে কোনভাবে চাক্ষুষ দেখা সম্ভব হইয়াছে। সময়ের সহিত উহার গতিপথ ও গতিবেগের কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে?

28. গ্রাহাম পরিব্যাপন সূত্রটি লিখ এবং গ্যাসের গভীর তত্ত্বের সাহায্যে উহা কিভাবে প্রতিপন্ন করা যায় তাহা আলোচনা কর।

বিজ্ঞানী ল্যাডেনবার্গ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা লক্ষ্য করিয়াছেন যে, যে অবস্থায় বিভক্ত অক্সিজেনের পরিব্যাপনের জন্ত 367.5 সেকেন্ড প্রয়োজন, সেই অবস্থায় 86.16% ওজোনযুক্ত অক্সিজেন 430 সেকেন্ডে পরিব্যাপ্ত হয়। ওজোনের বাষ্প-ঘনত্ব গণনা কর। [ 22.9 ]

29. হিলিয়াম ও আর্গনের 4 : 1 আয়তন ভিত্তিক একটি মিশ্রণকে কৈশিক নলের মধ্য দিয়া একটি শূন্যস্থানে পরিব্যাপ্ত করা হইল। যে গ্যাসটি সর্বপ্রথম পরিব্যাপ্ত হইবে তাহার আয়তন-ভিত্তিক গঠন নির্ণয় কর। এই প্রশ্নে পরিব্যাপ্ত গ্যাসের গঠনের উপর চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব কি হইবে আলোচনা কর।

[ He : A = 12.64 : 1 ]

30.  $20^\circ\text{C}$  ও 0.1 বায়ুচাপে বিউটেন ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) গ্যাসের ঘনত্ব কত হইবে গণনা কর (S. I. এককে)। [  $0.241 \text{ Kg m}^{-3}$  ]

31. একটি মোটর গাড়ীর চারটি টায়ারকে যথাক্রমে হিলিয়াম, হাইড্রোজেন, বায়ু ও নাইট্রোজেন দ্বারা পূর্ণ করা হইল। এই টায়ারগুলি কোন্ ক্রমপর্যায়ের পুনরায় গ্যাসপূর্ণ করিতে হইবে?

32. 75 সি. সি. আয়তন একটি গ্যাসকে মার্কানির উপর একটি নলে সংগ্রহ করা হইল, নলটির উর্ধ্বস্থটি একটি সহজ প্রস্ফোরক অব প্যারিস প্লাগ দ্বারা বদ্ধ করা আছে। নলটিকে বায়ুতে কিছুক্ষণ রাখিয়া দিলে এবং মার্কানি-ভল পুনরায় স্থির হইলে আয়তন 123 সি. সি. হইয়াছে দেখা গেল। গ্যাসটির আণবিক ভজন কত? (প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার বায়ুর ওজন 1.293 গ্রাম)। [ 78 ]

33. জলীয় বাষ্প ( $H_2O$ ) ও ভারী জলের বাষ্পের ( $D_2O$ ) পরিব্যাপনের হারের অনুপাত কত? কোন বাষ্পের একটি নমুনাতে যদি সমসংখ্যক জল ( $H_2O$ ) ও ভারী জলের ( $D_2O$ ) অণু থাকে তাহা হইলে এই বাষ্পের যে অংশ সর্বপ্রথম পরিব্যাপ্ত হইবে তাহাতে উভয়প্রকার অণুর অনুপাত কত? [1.05:1]

34. কোন নির্দিষ্ট গ্যাস এক-পরমাণুক না দ্বি-পরমাণুক, তাহা কিরূপে নির্ণয় করিবে? এই উদ্দেশ্যে অবলম্বিত পদ্ধতিটির তত্ত্বীয় নীতি আলোচনা কর। আর্গনের এক-পরমাণুক প্রকৃতি কিরূপে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে?

35. স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে গ্যাসের আপেক্ষিক ভাপ বলিতে কি বুঝায়? কি রূপে প্রমাণ করিবে যে, এক-পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে এই দুই প্রকার আপেক্ষিক ভাপের অনুপাত 1.66 এবং অত্যাশ্রয় গ্যাসের ক্ষেত্রে উহার মান 1 অপেক্ষা অধিক কিন্তু 1.66 অপেক্ষা কম?

স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে কোন একটি গ্যাসের আপেক্ষিক ভাপের মান যথাক্রমে 0.075 ও 0.125। গ্যাসটির আণবিক ওজন গণনা কর। [40]

36. “সিস্ত শীতপ্রধান আবহাওয়া শুষ্ক শীতপ্রধান আবহাওয়া অপেক্ষা অধিক অস্বস্তিকর”—গ্যাসের গভীর ভবের ভিত্তিতে ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

37. 1 লিটার আয়তনের একটি আবদ্ধ পাত্রে  $35^\circ C$  তাপমাত্রায় 50 সি. সি. তরল ইথার (স্ফুটনাংক  $35^\circ C$ ) আছে। পাত্রটিতে যে পরিমাণ ইথার বাষ্প আছে তাহার ওজন গণনা কর। [2.78 গ্রাম]

38. “সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই সার্বজনীন গ্যাসীয় ধ্রুবক R-এর মান সমান, কিন্তু আপেক্ষিক গ্যাসীয় ধ্রুবকের মান (অর্থাৎ, প্রতি গ্রাম ভিত্তিতে) বিভিন্ন গ্যাসের পক্ষে বিভিন্ন”—এই বিবৃতিটির সত্যতা বিশ্লেষণ কর। হাইড্রোজেনের ও নাইট্রোজেনের আপেক্ষিক গ্যাসীয় ধ্রুবক গণনা কর। [  $4.15 \times 10^7$ ,  $0.26 \times 10^7$  আর্গভিগ্রা<sup>-1</sup> গ্রাম<sup>-1</sup> ]

$$0.24 \times 10^7$$

39. প্রমাণ কর যে,  $1^\circ C$  তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে আদর্শ গ্যাস স্থির চাপের বিরুদ্ধে প্রসারিত হইলে উহা যে কার্য নিষ্পন্ন করে তাহার মান R-এর সমান।

40. নিম্নলিখিত এককে R-এর মান গণনা কর :—ভোল্ট—কুলম্ব—ডিগ্রী<sup>-1</sup>,  
(ii) কিলোগ্রাম—মিটার—ডিগ্রী<sup>-1</sup>, (iii) অশ্বশক্তি—ঘণ্টা—ডিগ্রী<sup>-1</sup> ও  
(iv) কিলোওয়াট—ঘণ্টা—ডিগ্রী<sup>-1</sup>।

$$[8.31 ; 0.8478 ; 3.14 \times 10^{-8} ; 2.31 \times 10^{-6}]$$

41. প্রমাণ কর যে, গড়-দ্বিঘাতীয়-বেগ-বর্গমূল  $c = \sqrt{(3P/d)}$ ; গ্যাসীয় অণুর গতিবেগ যদিও তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল, তথাপি এই সমীকরণে তাপমাত্রা-ঘটিত পদের অনুপস্থিতির কারণ কি?

42. প্রমাণ কর যে, চার্লস সূত্র (পৃ: ৫) শূন্য ডিগ্রী সেন্টিগ্রেডের স্থলে একশত ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড লিখিলে কিছু ভুল হইবে না, কেবল  $\alpha$ -এর মান পরিবর্তন হইবে।

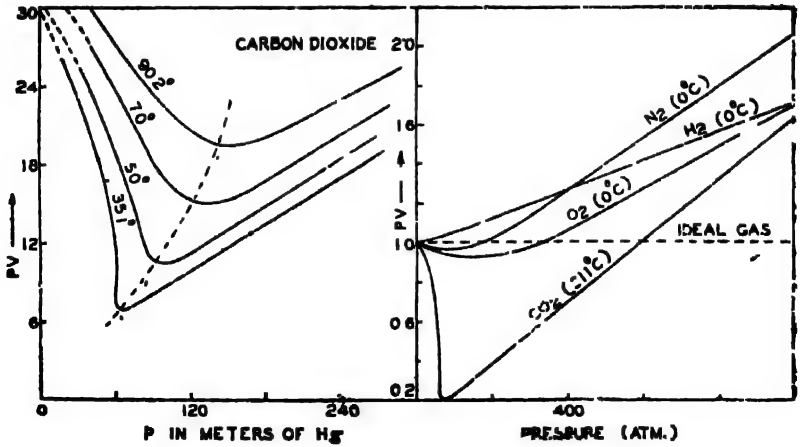
$$[নতুন \alpha = \alpha / (1 + 100\alpha)]$$

## তৃতীয় অধ্যায়

### বাস্তব গ্যাসসমূহ

### ( Real Gases )

**আদর্শ আচরণ হইতে বিচ্যুতি (Deviation from Ideal Behaviour) :**  
 পূর্ববর্তী অধ্যায়ে ( পৃষ্ঠা ৯ ) বলা হইয়াছে যে, চাপ ও তাপমাত্রার সাধারণ অবস্থায় বস্তুতঃ সকল গ্যাসই যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণভাবে আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি ( $PV=RT$ ) মানিয়া চলে ; কিন্তু উচ্চ চাপে বা যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় অধিকাংশ গ্যাসের ক্ষেত্রেই সমীকরণটি মোটামুটিভাবেও প্রযোজ্য নহে, যথেষ্ট বিচ্যুতি বা ব্যতিক্রম পরিলক্ষিত হইয়া থাকে। বিভিন্ন চাপ ও তাপমাত্রার বাস্তব গ্যাসসমূহের সাধারণ আচরণ সম্পর্কে ডেনো (Regnault), আণ্ড্রুজ (Andrews, 1869), অ্যামাগা (Amagat, 1880) প্রভৃতি ভৌত-রসায়নবিদগণের অতি সতর্ক পরীক্ষাদির ফলে বহু গুরুত্বপূর্ণ তথ্য জানা গিয়াছে। গ্যাসের আচরণ সম্পর্কিত এই সকল তথ্য নিয়ে বিশদভাবে আলোচিত হইল।



Figs. 9 & 10—কয়েকটি সাধারণ গ্যাসের অ্যামাগা-রেখা ( ইচ্ছাযত এককে  $PV$ -এর মান )

**অ্যামাগা-রেখা (Amagat's Curves) :** যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে উহা আদর্শ গ্যাসের আচরণ হইতে কতটা বিচ্যুত, তাহা সঙ্গে-সঙ্গে জানিবার জন্য বিজ্ঞানী অ্যামাগা স্থির তাপমাত্রার চাপের ( $P$ ) পরিবর্তনের সহিত ভুলনামূলকভাবে চাপ  $\times$

আরও, অর্থাৎ  $PV$ -এর পরিবর্তন-সূচক গ্রাফ অঙ্কিত করেন ( Figs 9 & 10 )। এইভাবে অঙ্কিত রেখাকে 'অ্যামাগা-রেখা' বলা হয়। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-রেখাটি চাপ-অক্ষের সহিত সমান্তরাল সরলরেখা গঠন করে, যাহার প্রতিটি বিন্দুর কোটির ( ordinate ) মান সর্বক্ষেত্রেই ধ্রুবক রাশি হয় এবং তাহা  $RT$ -এর সমান। আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা কম সংকোচনশীল গ্যাসের লেখ (graph) এই সমান্তরাল রেখার উর্ধ্বে এবং অধিকতর সংকোচনশীল গ্যাসের লেখ উহার নিম্নে থাকে।

কয়েকটি গ্যাসের অ্যামাগা-রেখা 9 ও 10 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। সাধারণতঃ গ্যাসের চাপ বৃদ্ধি পাইলে  $PV$ -এর মান প্রথম দিকে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং পরিশেষে একটি নিম্নতম মানে পৌঁছাইবার পরে আবার উহা চাপবৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইতে থাকে। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে চাপের ফলে  $PV$ -এর মান এইরূপ সর্বনিম্ন হয় তাহাকে 'বয়েল বিন্দু' ( Boyle Point ) বলে ( ৪১ ও ৪৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য )। হাইড্রোজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-রেখার এইরূপ অবতলতা প্রাথমিক অবস্থায় লক্ষ্য করা হুঃসাধ্য। আবার সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অধিকতর সংকোচনশীলতা-জ্ঞাপক এই অঞ্চলটির অস্তিত্ব বিলুপ্ত হয়। কার্বন ডাইঅক্সাইডের অ্যামাগা-রেখা ও নাইট্রোজেনের সংকোচন-শীলতা-গুণিতক রেখা ( 11নং চিত্র ) লক্ষ্য করিলে উক্ত বিষয়টি পরিষ্কারভাবে বুঝা যাইতে পারে।

গ্যাসের আচরণের উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি সংক্ষেপে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

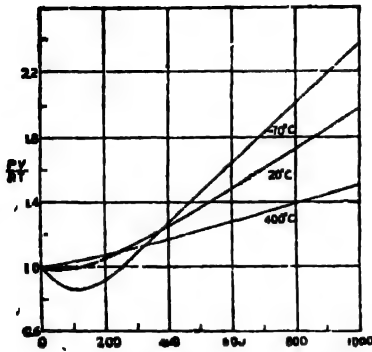
(i) যথেষ্ট উচ্চচাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা তুলনামূলকভাবে কম সংকোচনশীল।

(ii) যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের তুলনায় অধিক সংকোচনশীল এবং তাপমাত্রা বত হ্রাস পায় আপেক্ষিক সংকোচনশীলতা তত বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়।

**সংকোচনশীলতা-গুণিতক রেখা ( Compressibility Factor Curves ) :**  
গ্যাসের আচরণ সম্পর্কিত আলোচনার অ্যামাগা-রেখার ব্যবহার বর্তমানে প্রায় অপ্রচলিত হইয়া পড়িয়াছে। আদর্শ গ্যাসের আচরণ হইতে বাস্তব গ্যাসসমূহের বিচ্যুতি ইদানীং প্রায়শঃই সংকোচনশীলতা-গুণিতক  $z$  দ্বারা প্রকাশ করা হয় ; ইহার প্রভাব হইল  $z$  এবং ইহার মান নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে পাওয়া যায় :

$$PV = znRT ; \text{ অর্থাৎ } z = PV/nRT \quad \dots \quad (3.1)$$

যেহেতু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে  $PV=nRT$ , অতএব সেইক্ষেত্রে  $z$ -এর মান একক (1) হইবে। ইহা লক্ষণীয় যে, গ্যাসের সংকোচনশীলতা-গুণিতক উহার



সংকোচনশীলতা-গুণিতক রেখা ; ভূক (abscissa) ( বায়ুচাপ-এককে )

Fig. 11—নাইট্রোজেন

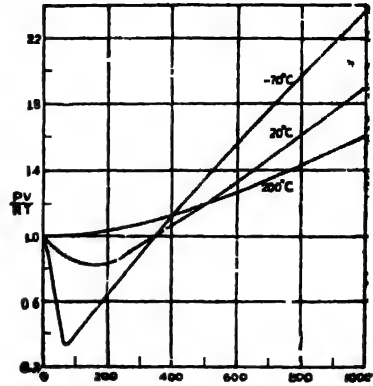


Fig. 12—ইথিলীন

প্রকৃত আয়তন ও আদর্শ আয়তনের অনুপাতকে সূচিত করে। সুতরাং,  $z$ -এর মান একক (1) অপেক্ষা অধিক হইলে বুঝা যায় যে, গ্যাসটি আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা কম সংকোচনশীল এবং উহার মান একক (1) অপেক্ষা কম হইলে গ্যাসটি অধিক সংকোচনশীল।

নাইট্রোজেন ও ইথিলীন গ্যাসের ক্ষেত্রে গ্যাসীয় চাপ এবং সংকোচনশীলতা-গুণিতকের পারস্পরিক সম্পর্ক 11 ও 12 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। আদর্শ অবস্থা হইতে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতির পরিমাণ গ্যাসীয় চাপ ও তাপমাত্রার পরিবর্তন দ্বারা কি ভাবে প্রভাবিত হয়, তাহা এই চিত্রে দুইটি হইতে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, বায়ুমণ্ডলীয় চাপের 1000 গুণ বা উহার নিকটবর্তী বায়ুচাপে আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি সম্পূর্ণ ভ্রান্ত, এমনকি লতকরা একলত ভাগেরও বেশী; অবস্থা যথেষ্ট নিম্নচাপে  $z$ -এর মান সর্বদাই এককে (1) পরিণত হয়; অর্থাৎ প্রতি মোল যে-কোন গ্যাসের  $PV$ -এর মান  $RT$ -এর সমান হয় ( পৃ: ৯ ব্রহ্ম )।

সাধারণতঃ কোন নির্দিষ্ট অবনমিত তাপমাত্রা ( reduced temperature ),  $\frac{T}{T_c}$ -তে অবনমিত চাপ  $\frac{P}{P_c}$ -র পরিবর্তনের তুলনামূলকভাবে  $z$ -এর মানকে গ্রাহক সূচিত করা হয় ;  $c$  সূচকটি সঙ্কট-অবস্থাকালীন মান ( Critical values ) নির্দেশ করে। যেহেতু, গ্যাসীয় চাপ ও আয়তনকে সঙ্কট অবস্থাকালীন মানের আপেক্ষিক

প্রকাশ করিলে সকল গ্যাসই মোটামুটি একই আচরণ করে, অতএব সকল গ্যাসের পক্ষে একটিমাত্র গ্রাফই যথেষ্ট। সঙ্কোচনশীলতা-গুণিতক সম্পর্কিত এই ধরনের গ্রাফ মোটামুটিভাবে আয়ামা-রেখার মতই দেখায়। বিভিন্ন প্রয়োগভিত্তিক গণনাদিতে এই ধরনের গ্রাফের ব্যবহারই সর্বাধিক প্রচলিত এবং বাস্তব গ্যাসের অন্ত্যন্ত অবস্থাসূচক সমীকরণকে ইহা প্রায় অপ্রচলিত করিয়া তুলিয়াছে।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ (Van der Waals Equation) : বাস্তব গ্যাসসমূহ আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটিকে কেন সঠিকভাবে মানিয়া চলে না, গ্যাসের গভীর-আণবিক ভরের ভিত্তিতে তাহার কারণ ব্যাখ্যা করিবার প্রয়াস খুবই স্বাভাবিক। এই সম্পর্কে সবচেয়ে সরল ও সার্থক প্রচেষ্টার কৃতিত্ব ডেলন্দাজ (Dutch) বিজ্ঞানী ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের (Van der Waals, 1873) প্রাপ্য। বিভিন্ন চাপ ও তাপমাত্রার আদর্শ গ্যাস-সমীকরণটি প্রয়োগের ব্যর্থতার মূল কারণ তাহার মতে দুইটি ; নিয়ে বিস্তারিতভাবে এই দুইটি কারণ আলোচনা করা হইল।

(i) আয়তন সংশোধন (Volume Correction) : প্রথমতঃ, গ্যাসের গভীর ভব প্রতিপাদনকালে ধরিয়া লওয়া হইয়াছে যে, অণুসমূহ গ্যাসাধারের সমগ্র আয়তনেই অবস্থে চলাচল করে। কিন্তু অণুসমূহ প্রকৃতপক্ষে জ্যামিতিক বিন্দু নহে এবং উহাদের নিজস্ব কিছু আয়তন অবশ্যই আছে ; উচ্চ চাপে অণুসমূহের এই নিজস্ব আয়তন গ্যাসের মোট আয়তনের তুলনায় নগণ্য ভগ্নাংশ না-ও হইতে পারে। সুতরাং, গ্যাসীয় অণুসমূহের অবাধ বিচরণের প্রকৃত ক্ষেত্র বা গভী গ্যাসের মোট আয়তন  $V$ -এর সমান নহে ; অর্থাৎ গ্যাসাধারের ‘মুক্ত’ আয়তনের মান  $V$  নহে, উহা  $V$  অপেক্ষা কম — ধরা যাক,  $(V-b)$  ;  $b$  কে বলা হয় আয়তন সংশোধন পদ এবং ইহা অণুসমূহের নিজস্ব মোট আয়তনের সহিত সম্পর্কিত। এই  $(V-b)$  আয়তন-ই ( $V$  নহে) বয়েল সূত্রানুযায়ী গ্যাসীয় চাপের সহিত ব্যস্তানুপাতিকভাবে পরিবর্তিত হয়।,  $b$ -এর ভাৎসর্গ্য ৪২ পৃষ্ঠার আরও বিশদভাবে আলোচিত হইয়াছে।

(ii) চাপ সংশোধন (Pressure Correction) : দ্বিতীয়তঃ, গভীর ভব প্রতিপাদনকালে গ্যাসীয় অণুসমূহের আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণের বিষয়টি সম্পূর্ণ অগ্রাহ্য করা হইয়াছে। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে যে-কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই বিভিন্ন অণুর মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বল সর্বদাই বর্তমান ; জুল-টমসন ক্রিয়া (Joule-Thomson Effect) এইরূপ বলের অস্তিত্ব নিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন করে (অষ্টম অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। দুইটি অণুর মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বল আবার বিবিধ আনুষঙ্গিক বিষয়ের উপরেও নির্ভরশীল—ভগ্নাংশে অণুঘর্ষের ভর ও উহাদের পারস্পরিক দ্রুত বিশেষভাবে

গ্যাস। গ্যাসাধারের কেন্দ্রে অবস্থিত যে-কোন অণুর ক্ষেত্রে এই আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বলের মান শূন্য (0), কারণ উহা সকলদিকে সমভাবে আকর্ষিত হয়। কিন্তু কোন অণু যতই গ্যাসাধারের গাভের নিকটবর্তী হয়, ততই উহার উপর এই বলের মান বৃদ্ধি পায়। এবং এই বল আধারের কেন্দ্রের অভিমুখে ক্রিয়া করে। সামগ্রিকভাবে ইহার ফল হয় এই যে, গ্যাস-আধারের গাভের উপর প্রকৃতপক্ষে যে চাপ (P) ক্রিয়াশীল হয়, তাহা আদর্শ চাপ অপেক্ষা অবশ্যই কম হইবে; কারণ উপরোক্ত আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-জনিত চাপ ( $P_a$ ) আধার গাভে আদর্শ চাপ উৎপাদনে বাধা দেয়। সুতরাং আদর্শ-চাপ প্রকৃত চাপ P এবং এই আকর্ষণজনিত চাপের ( $P_a$ ) যোগফল হইবে অর্থাৎ আদর্শ-চাপ  $= P + P_a$  এবং এই আদর্শ-চাপ ( $P + P_a$ ) অবশ্যই বয়েল মুত্র মানিয়া চলে।

এই অতিরিক্ত চাপ  $P_a$ -কে আভ্যন্তরীণ গ্যাসীয় চাপ বলা যাইতে পারে এবং নিম্নলিখিতরূপে ইহার মান নিরূপণ করা যায়। যে-কোন অণু গ্যাসাধারের গাভে আঘাত করিবার ঠিক অব্যবহিত পূর্বমুহূর্তে উহা অপর সকল গ্যাসীয় অণু দ্বারা আকর্ষিত হয় এবং এই আকর্ষণ বল, স্বভাবতঃই গ্যাসের ঘনত্বের সমানুপাতিক। আবার, যে-কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে যতগুলি অণু গ্যাসাধারের গাভে আঘাত করে তাহার সংখ্যাও গ্যাসের ঘনত্বের সমানুপাতিক। অতএব, যে-কোন গ্যাসের মোট আভ্যন্তরীণ আকর্ষণ-বল গ্যাসীয় ঘনত্বের বর্গের সমানুপাতিক, অর্থাৎ গ্যাসীয় আয়তনের বর্গের ব্যস্তানুপাতিক, অর্থাৎ  $P_a = a/V^2$  ( $a$  একটি ধ্রুবক রাশি)। সুতরাং ভ্যান ডার ওয়ালসের মতানুযায়ী, গ্যাসের উপর প্রযুক্ত প্রকৃত আদর্শ চাপ P নহে,  $P + \frac{a}{V^2}$ ।

সুতরাং বয়েল সূত্রের ( $PV=RT$ ) P-কে ( $P + a/V^2$ ) এবং V-কে ( $V-b$ ) দিয়া প্রতিস্থাপনা করিলে আমরা নিম্নলিখিত সুপরিচিত ভ্যান ডার ওয়াল্‌স-এর অবস্থাবোধক গ্যাস-সমীকরণ-বাহ্য বাস্তব গ্যাস সমূহের 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য-পাই :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \quad \dots \quad (3.2)$$

বাস্তব গ্যাসের আচরণ ব্যাখ্যায় এই পথিকৃৎ প্রচেষ্টাটি এত সমরোপযোগী ও ফলপ্রসূ হইয়াছিল যে, বিজ্ঞানী বোলট্‌সমান (Boltzmann) ভ্যান ডার ওয়াল্‌সকে ‘বাস্তব গ্যাসের নিউটন’ আখ্যা দিয়াছিলেন।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স উল্লিখিত যে দুইটি সংশোধন প্রবর্তন করেন তাহারা পরস্পরের বিপরীতমুখী কাজ করে। আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ অনুযায়ী PV-এর যে মান হওয়া

উচিত, আরতন সংশোধন পদ  $b$ -এর জন্য উহার মান তদপেক্ষা হ্রাস পায় এবং চাপ সংশোধন পদ  $\frac{a}{V^2}$ -এর জন্য উহার মান বৃদ্ধি পায়। (পৃঃ ৪৬ ; ১৪ নং প্রশ্ন দ্রষ্টব্য)।

নিম্নচাপে আরতন-সংশোধন অপেক্ষা চাপ-সংশোধন পদের মান অধিক, কিন্তু উচ্চ চাপে আরতন-সংশোধনের মান অপেক্ষাকৃত ভাবে অনেক বেশী। সুতরাং, কোন গ্যাসের উপর প্রযুক্ত চাপ প্রাথমিক অবস্থায় খুব বৃদ্ধি হইলে এবং চাপ ক্রমশঃ বৃদ্ধি করা হইলে  $PV$ -এর মান প্রথম দিকে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে, পরিশেষে কোন নিম্নতম মানে পৌঁছায় (বয়েল বিন্দু, ৪৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) এবং তারপর আবার চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে উহা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে।  $PV$ -এর এইরূপ পরিবর্তন অনেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য মাত্রায় ঘটে (10 নং চিত্রের অ্যামাগা-রেখাগুলি দ্রষ্টব্য)।  $20^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ইথিলীন গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগা-প্রদত্ত মানের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা হইতেও এই বিষয়ে ধারণা করা যাইতে পারে।

$20^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ইথিলীন

বার্চাপ	PV (যেচ্ছামাত্র একক)	
	অ্যামাগা-পরিমাপিত মান	ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ হইতে গণিত মান
1.0	1000	1000
31.6	914	895
45.8	721	782
72.9	416	397
84.2	399	392
110.5	454	456
176.0	643	642
233.6	807	805
282.2	941	940
329.1	1067	1076
398.7	1248	1254

এই তালিকা হইতে ইহাও প্রতিপন্ন হয় যে,  $PV$ -এর মানের এইরূপ পরিবর্তন আদর্শ গ্যাস সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্য-বিহীন হইলেও ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সহিত ইহার চমকপ্রদ সঙ্গতি আছে। অবশ্য যে সকল গ্যাস অতি সহজে তরলীভূত হয় (যেমন কার্বন ডাইঅক্সাইড), তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ পারস্পরিক সঙ্গতি অপেক্ষাকৃত কম, বিশেষতঃ উচ্চ চাপে ;  $40^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় কার্বন ডাই-অক্সাইড সম্পর্কিত নিম্নোক্ত তথ্যাদি হইতে উল্লিখিত বিষয়টি সহজেই বুঝা যাইবে।



$P$ ( বায়ুচাপ )	1	10	100	500	1000
$PV$ ( পরীক্ষাত্মক মান )	25.6	24.5	16.93	22.0	40.0
$PV$ ( তত্ত্বীয় মান )	25.6	24.7	18.89	29.7	54.2

লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ড্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণটি কেবল যে গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য তাহা নহে, ইহা গ্যাস-ভরল পরিবর্তন ও ভরল অবস্থার ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য, অর্থাৎ যে-কোন প্রবাহী পদার্থের (fluids) আচরণকে ইহা দ্বারা সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা যায় ( পঞ্চম অধ্যায় প্রক্টব্য ) ।

কয়েকটি গ্যাসের  $a$  ও  $b$  ধ্রুবকগুলোর মান নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে (  $a$  ও  $b$  এর একক বিশেষভাবে লক্ষণীয় ) । ইহা উল্লেখযোগ্য যে, যে সকল গ্যাস অপেক্ষাকৃত সহজে ভরলীভূত হয় ( যথা, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, ইথাইল ইথার, প্রভৃতি ), তাহাদের  $a$  এর মান অপেক্ষাকৃত বেশী ; অর্থাৎ এইরূপ গ্যাসের ক্ষেত্রে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ অতি প্রবল ।  $b$  ধ্রুবকটির মান আণবিক আয়তনের পরিমাপক এবং উহাকে অনেক সময় গ্যাসের সহ-আয়তন (co-volume) বলা হয় । অণুগুলিকে নিখুঁত গোলকরূপে কল্পনা করিলে প্রমাণ করা যায় যে,  $b$  ধ্রুবকটির মান অণুসমূহের মোট আয়তনের প্রায় চার গুণ ।

ড্যান ডার ওয়াল্‌স ধ্রুবক

গ্যাস	$a$ , বায়ুচাপ $\times$ (লিটার/মোল) <sup>২</sup>	$b$ , দি.সি. /মোল
হিলিয়াম	0.034	23.11
হাইড্রোজেন	0.244	26.6
অক্সিজেন	1.36	31.6
নাইট্রোজেন	1.35	38.6
কার্বারি	2.88	5.5
আয়োডিনিয়া	4.17	37.1
ইথিলীন	4.47	57.1
ক্লোরিন	5.35	46.1
জল	5.46	30.5
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	20.86	195.3
ইথাইল ইথার	17.38	134.4

গ্যাসীয় অবস্থা হইতে ভরল অবস্থার রূপান্তরের ক্ষেত্রে ড্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের প্রয়োগ পদ্ধতি পঞ্চম অধ্যায়ে আলোচনা করা হইয়াছে ।

অন্ত্যান্ত অবস্থা-বোধক সমীকরণ ( Other Equations of State ) : বাস্তব তথ্যের সহিত আরও অধিক সামঞ্জস্য বিধানের উদ্দেশ্যে এযাবৎ আরও অনেক অবস্থাসূচক সমীকরণ প্রস্তাবিত হইয়াছে । ইহাদের কোন কোনটি আধা-তত্ত্বীয় (semi-theoretical) প্রকৃতির, আবার কোন কোনটি সম্পূর্ণ অনুমান-ভিত্তিক (empirical) । কিন্তু এইরূপ কোন সমীকরণেরই তত্ত্বীয় ভিত্তি ড্যান ডার ওয়াল্‌স

সমীকরণ অপেক্ষা উৎকৃষ্টতর নহে ; ফলতঃ গ্যাস-সম্বন্ধীয় যে কোন তত্ত্বীয় আলোচনার ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণটিই সর্বোৎকৃষ্ট বলিয়া সাধারণতঃ পরিগণিত হয়। অবশ্য কোন কোন বিশেষ সমস্যা সমাধানে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের প্রয়োগ বিশেষ সুবিধাজনক হয় না : এই সকল ক্ষেত্রে অপর কোন অবস্থা-সূচক সমীকরণ প্রয়োগ করা প্রয়োজন হয়। এইরূপ কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণ নিয়ে আলোচিত হইতেছে।

(a) বার্থেলো সমীকরণ (Berthelot Equation) —

$$\left( P + \frac{A}{TV^2} \right) (V - B) = RT$$

ইহা ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণেরই অনুরূপ ; কেবল  $a$  ধ্রুবকটির পরিবর্তে  $\frac{A}{T}$  ব্যবহার করা হইয়াছে। সমাবস্থা-সূচক সমীকরণ (Equation of Corresponding State) প্রতিপন্ন করিতে যে বীজগাণিতিক পদ্ধতি (পৃঃ ৭৪) অবলম্বন করা হয়, তাহার অনুরূপ পদ্ধতির সাহায্যে বার্থেলো সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত অধিকতর পরিচিত রূপ দেওয়া যাইতে পারে :

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{9PT_c}{128P_cT} \left( 1 - \frac{6T_c^2}{T^2} \right) \right]$$

এই সমীকরণটিতে  $c$  সূচকটি সংকট অবস্থাকালীন মান (Critical values) নির্দেশ করে।

(b) ডিটেরিসি সমীকরণ (Dieterici Equation, 1889)—ইহা মূলগতভাবে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণেরই অনুরূপ ; উভয়ের একমাত্র পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে চাপ সংশোধন পদটি একসপোনেন্সিয়াল (exponential) প্রকৃতির।

$$P(V-b) e^{\frac{A}{RTV}} = RT$$

(c) বেটী-ব্রিজম্যান সমীকরণ (Beattie-Bridgman Equation, 1927)—

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma P}{(RT)^2} + \frac{\delta P^2}{(RT)^3}$$

এই সমীকরণে  $P$  চাপে ও  $T$  তাপমাত্রায় 1 মোল গ্যাসের আয়তন  $V$  ধরা হইয়াছে এবং  $\beta$ ,  $\gamma$  ও  $\delta$  তিনটি ধ্রুবক রাশি ; ইহারা অপর পাঁচটি ধ্রুবক রাশি ও তাপমাত্রা দ্বারা পরস্পরের সহিত সম্পর্কিত। চাপ ও তাপমাত্রার অতি ব্যাপক পরিবর্তনের ক্ষেত্রে, এমন কি সংকট বিন্দু (critical point) নিকটবর্তী অবস্থার-ও এই সমীকরণটি প্রয়োগ করিয়া খুব ভাল ফল পাওয়া যায়।

(d) ভিরিয়াল সমীকরণ (Virial Equation, 1901)—কোন নির্দিষ্ট ভলুম বা চাপে ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব যে, যে-কোন পরিবর্তনশীল রাশি  $y$ -কে  $y = A + Bx + Cx^2$  ধরনের বহুঘাতীয় বীজগাণিতিক রাশি (polynomial) দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে ;  $x$ -এর উচ্চতর ঘাতসম্পন্ন যত অধিক সংখ্যক পদ এই রাশির অন্তর্ভুক্ত করা হইবে,  $y$ -এর প্রকৃত মান এই রাশি দ্বারা তত সঠিক ভাবে প্রকাশ পাইবে। এই ধরনের পদ্ধতির ভিত্তিতে অনেক বিজ্ঞানী PV-কে  $\frac{1}{V}$  বা P-এর অপেক্ষক (function) রূপে প্রকাশের চেষ্টা করেন। নিম্নের সমীকরণটি এইরূপ প্রচেষ্টার অন্যতম উদাহরণ।

$$PV = RT + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

B, C, D..... ইত্যাদি ধ্রুবকরাশিগুলির মান T-এর উপরে (V-এর উপরে নহে) নির্ভরশীল এবং ইহাদের যথাক্রমে দ্বিতীয়, তৃতীয়, চতুর্থ ইত্যাদি ভিরিয়াল গুণাংক (Virial co-efficients) বলা হয়। এই সমীকরণটি কামেরলিংগ-ওনেস সমীকরণ (Kammerlingh Onnes Equation) নামেও পরিচিত। দ্বিতীয়, তৃতীয় ও উচ্চতর ঘাতসম্পন্ন পদগুলির প্রত্যেকটির মান পূর্ববর্তী পদ অপেক্ষা নিশ্চিত ভাবে কম ; সুতরাং যে তাপমাত্রায়  $B=0$ , সেই তাপমাত্রায় সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :  $PV \simeq RT$ । যে-কোন গ্যাসের এই নির্দিষ্ট তাপমাত্রাকে বলা হয় বয়েল বিন্দু বা বয়েল তাপমাত্রা (Boyle point or temperature), কারণ এই তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপের মোটামুটি ব্যাপক পরিবর্তনের ক্ষেত্রেও বয়েল সূত্রটি প্রায় সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয়।

উদাহরণ 1 : প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল অক্সিজেন গ্যাসকে ঐ একই তাপমাত্রায় উহার এক-দশমাংশ আয়তন পরিবর্তিত করিতে যে চাপ প্রয়োজন তাহা (i) আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ ও (ii) ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণ অনুযায়ী নির্ণয় কর।

$T = 273^\circ K$ ,  $V = 2.24$  লিটার এবং  $a$  ও  $b$  এর মান প্রদত্ত আছে।

$$(i) P = \frac{RT}{V} = \frac{0.082 \times 273}{2.24} = 10 \text{ বায়ুচাপ}$$

$$(ii) \left[ P + \frac{1.36}{(2.24)^2} \right] (2.24 - 0.0316) = 0.082 \times 273$$

$$\text{অর্থাৎ, } P = \left( \frac{0.082 \times 273}{2.21} - 0.27 \right) = 9.8 \text{ বায়ুচাপ}$$

উদাহরণ 2 : 10 বায়ুচাপে ও  $0^\circ C$  তাপমাত্রায় (a) 1 মোল ইথিলেন ও (b) 1 গ্রাম ইথিলেনের আয়তন ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণ অনুযায়ী নির্ণয় কর এবং আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ হইতে প্রাপ্ত মানের সহিত এই মানের তুলনা কর। ৪২ পৃষ্ঠার তালিকায় প্রদত্ত  $a$  ও  $b$ -এর মান ব্যবহার কর।

$$P=10 \text{ বায়ুচাপ}$$

$$b=0.0571$$

$$a=4.47$$

$$R=0.082 \text{ লিটার-বায়ুচাপ / ডিগ্রী}$$

$$V=?$$

$$T=273^\circ K$$

(a) ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স সমীকরণ হইতে আমবা পাই :

$$(10+4.47/V^2)(V-0.0571)=0.082 \times 273$$

$$\text{অর্থাৎ, } V-0.0571=22.4/(10+4.47/V^2)$$

$a/V^2$ -কে গণনাৰ অন্তৰ্ভুক্ত না কবিলে  $V$ -এৰ মোটামুটি মান পাওয়া যায় 2.18 লিটার। পর্যায়ক্রমিক অনুমান-ভিত্তিক পদ্ধতিৰ (method of successive approximation) সাহায্যে আমরা পাই,  $V=2.09$  লিটার। আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ হইতে  $V$ -এৰ মান পাওয়া যায় 2.24 লিটার

(b) যেহেতু একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় গাশীৰ আয়তন গ্যাসেৰ মোল-সংখ্যাব সমানুপাতিক, অতএব, এই ক্ষেত্রে  $V = \frac{2090}{28} = 74.64$  সি. সি। আদর্শ আয়তন অবশ্য  $\frac{2240}{28} = 80$  সি. সি।।  $n$  মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণেৰ যে রূপ প্রযোজ্য, তাহার সাহায্যে এই প্রশ্নের উত্তর সবাসি নির্ণয় করা যায় (পরবর্তী প্রশ্নমালায় 5নং প্রশ্ন দ্রষ্টব্য)।

### প্রশ্নমালা

1. একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় অতি উচ্চচাপে বাস্তব গ্যাসের আয়তন আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা বেশী না কম? এই বিষয়ে তাপমাত্রার কোনরূপ প্রভাব আছে কি?

✓ 2. যথোপযুক্ত যুক্তি সহকারে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর। এই সমীকরণে ব্যবহৃত  $a$  ও  $b$  ধ্রুবকদ্বয়ের একক উল্লেখ কর।

3. দুইটি গ্যাসের  $b$  ধ্রুবকের মান সমান, কিন্তু  $a$  ধ্রুবকের মান বিভিন্ন। কোন গ্যাসটি অধিক সংকোচনশীল?

4. দুইটি গ্যাসের  $a$  ধ্রুবকের মান সমান, কিন্তু  $b$  ধ্রুবকের মান বিভিন্ন। একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন্টির আয়তন অধিক হইবে?

5. ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স সমীকরণ সাধারণত: যে আকারে লিখিত হয়, তাহা 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।  $n$  মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে উহা কিরূপে হইবে?

[আভাস: এই সমীকরণে  $V$  ই হইল একমাত্র পরিমাণগত (extensive) ধর্ম অতএব উহাকে প্রতি মোল ভিত্তিতে প্রকাশ কর, অর্থাৎ  $V$  এর পরিবর্তে

$$\frac{V}{n} \text{ ব্যবহার কর।}]$$

6.  $0^\circ C$  তাপমাত্রায় 1 লিটার আয়তনবিশিষ্ট পাত্রে 10 গ্রাম অ্যামোনিয়া লইলে (a) ভ্যান্ ডার ওয়াল্‌স সমীকরণ ও (b) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ অনুযায়ী ঐ পাত্রে কত চাপ উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর। [12.02; 13.17 বায়ুচাপ]

7. অক্সিজেন অণুর আণবিক ব্যাস  $3.88 \text{ \AA}$  বলিয়া 1 মোল অক্সিজেনের প্রকৃত আয়তন নির্ণয় কর এবং প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল অক্সিজেন যে আয়তন অধিকার করে তাহার সহিত তুলনা কর। [18.41 সি. সি.; 1:1216]

৪. গ্যাসের সংকোচনশীলতা এবং সংকোচনশীলতা-গুণিতকের পার্থক্য কি ?

৯. “উচ্চ তাপমাত্রার ও যথেষ্ট নিম্নচাপে সকল বাস্তব গ্যাসই আদর্শ আচরণ বিবির কাছাকাছি পৌঁছায়”—ইহার পরীক্ষামূলক ভাষণার্থ আলোচনা কর।

১০. কোন স্থির তাপমাত্রায় একটি আবদ্ধ গ্যাসে ১ মোল পরিমাণ একটি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ গ্যাস লইলে উহার চাপ দেখা যায়  $P$ । আরও ১ মোল পরিমাণ ঐ একই গ্যাস পাত্রটিতে লওয়া হইলে গ্যাসীয় চাপ  $2P$  হইবে কিনা তাহা আলোচনা কর।

[ আভাস : উপরোক্ত তথ্যটি সঠিক নহে ; অবশ্য চাপ স্থির রাখিয়া গ্যাসীয় আয়তনকে প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তিত হইতে দেওয়া হইলে সেই ক্ষেত্রে আয়তন সম্পর্কে ইহা প্রযোজ্য হয়। ]

১১. পূর্ববর্তী প্রশ্নটিতে যদি চাপ অপরিবর্তিত রাখিয়া গ্যাসীয় আয়তন প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তিত হইবার সুযোগ থাকিত, তাহা হইলে আয়তনের কিরূপ পরিবর্তন হইত ?

[ ১০ ও ১১ নং প্রশ্নের আভাস : ৫ নং প্রশ্নের সমীকরণটি ব্যবহার কর। ]

১২. (i) আদর্শ গ্যাস ও (ii) ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ গ্যাসের আয়তন-প্রসারণ গুণাঙ্কের মান নির্ণয় কর।

১৩. আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ অনুসরণকারী দুইটি গ্যাসের মধ্যে কোন্টির আপেক্ষিক তাপ অধিক হইবে এই বিষয়ে গুণগত আলোচনা কর।

১৪. যদি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ এইভাবে লেখা যায়—

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

তাহা হইলে সহজেই দেখা যায় যে আয়তন সংশোধন পদ ‘ $b$ ’ চাপ বাড়ায় ; কিন্তু আকর্ষণ-সংশোধন পদ ‘ $a$ ’ চাপ কমায়। ইহা হইতে প্রমাণ কর, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়  $V$ -এর কত মান হইলে  $PV$ -এর মান  $RT$ -এর সমান হইবে।

$$[ V = -ab/(bRT - a) ]$$

## চতুর্থ অধ্যায়

গ্যাসের আণবিক ওজন ॥ তাপীয় বিয়োজন

( Molecular Weights of Gases. Thermal Dissociation )

গ্যাসের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন : বিভিন্ন গ্যাসের ঘনত্বের মান বিভিন্ন ।

কোন কোন গ্যাসের ঘনত্ব খুব কম, আবার কোন কোন গ্যাসের ঘনত্ব অত্যধিক । উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, সাধারণ তাপমাত্রায় গ্যাসীয় পদার্থসমূহের মধ্যে হাইড্রোজেন সর্বাপেক্ষা হাল্কা ; উহার ঘনত্ব ০.০৭ গ্রাম/লিটার মাত্র । অপরপক্ষে, সালফার হেক্সাফ্লুরোরাইড সর্বাধিক ভারী গ্যাস ; উহার ঘনত্ব হাইড্রোজেনের ঘনত্বের প্রায় সত্তরগুণ বেশী । সাধারণ তাপমাত্রায় কিছু উপরে ইহা অপেক্ষাও ভারী গ্যাসের সাক্ষাৎ পাওয়া যায়, যথা ইউরেনিয়াম হেক্সাফ্লুরোরাইড, যাহা হাইড্রোজেন অপেক্ষা প্রায় ১৭৬ গুণ অধিকভর ভারী ( ১ লিটার এই গ্যাসের ওজন ১৫ গ্রাম অপেক্ষাও বেশী ) ।

গ্যাসীয় ঘনত্ব,  $d$ -এর সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য ধর্ম হইল এই যে, আণবিক ওজনের সহিত ইহার পারস্পরিক সম্পর্ক আদর্শ গ্যাস সমীকরণের ( ২.৪ নং সমীকরণ ) সাহায্যে অতি সহজেই ( পৃ: ১০ ; ২.৭ ) নিম্নলিখিতভাবে পাওয়া যাইতে পারে—

$$PV = \frac{g}{M} RT ; \therefore M = \frac{g}{V} \frac{RT}{P} = d \frac{RT}{P} \dots \dots (4.1)$$

অতএব, নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন গ্যাসের ঘনত্ব জানা থাকিলে উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে উহার আণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে ।

ঘনত্ব নিরূপণের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি : গ্যাসীয় ঘনত্ব নিরূপণের বহু বাবহারিক পদ্ধতি প্রচলিত আছে । উহাদের সব কয়টিরই মূল লক্ষ্য এক— নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন কোন গ্যাসের ওজন জানা । যে-সকল পদ্ধতি অপেক্ষাকৃত অধিক প্রচলিত তাহাদের মধ্যে হফম্যান ( Hofmann ) পদ্ধতি, ডেনে ( Regnault ) পদ্ধতি, ডুমা ( Dumas ) পদ্ধতি এবং ভিক্টর মেরার ( Victor Meyer ) পদ্ধতিই সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য ।

(ক) হফম্যান পদ্ধতি ( Hofmann Method ) : ব্যারোমিটারের টরিসেলীয় শূন্যস্থানে ( Torricellian vacuum ) নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজনের কোন তরলকে প্রয়োজনীয় উচ্চ তাপমাত্রায় বাষ্পীভূত করিয়া উৎপন্ন বাষ্পের আয়তন ও চাপ পরিমাপ করাই এই পদ্ধতির মূল নীতি ।

এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জা 13 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। প্রায় এক মিটার দীর্ঘ একটি অংশাক্রিত (graduated) ব্যারোমিটার-নল পারদ দ্বারা পূর্ণ করিয়া একটি পারদপূর্ণ আধারের উপর উল্টাইয়া রাখা হয় এবং ব্যারোমিটার-নলটিকে অপেক্ষাকৃত চওড়া একটি জ্যাকেট দ্বারা পরিবেষ্টিত করা হয়। পরীক্ষণীয় তরলটি যাহাতে অবাধে সহজে বাষ্পীভূত হইতে পারে সেই উদ্দেশ্যে উচ্চতর স্ফুটনাংকবিশিষ্ট অপর কোন তরলকে A চিহ্নিত কুপীতে ফুটাইয়া তাহার বাষ্পকে ঐ জ্যাকেটের মধ্য দিয়া প্রবাহিত করা হয়। একটি অতি ক্ষুদ্র কাচপাত্র বা কৈশিক-নলে (capillary tube) পরীক্ষণীয় তরলটির কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত ওজন পরিমাণ লইয়া উহাকে ব্যাবো-মিটারের পারদস্তম্ভের উপরিস্থিত শূন্যস্থানে প্রবেশ করানো হয়। তরলটি সঙ্গে সঙ্গে বাষ্পীভূত হইয়া পারদস্তম্ভের উপরে চাপ প্রয়োগ করে এবং উহার উচ্চতা ধীরে ধীরে হ্রাস পাইতে থাকে। পারিপার্শ্বিক সকল অবস্থা পুনরায় স্থির হইলে জ্যাকেটের অভ্যন্তরে প্রবিষ্ট একটি থার্মোমিটার (চিত্রে দেখানো হয় নাই) হইতে তাপমাত্রা লক্ষ্য করা হয় এবং উৎপন্ন বাষ্পের আয়তন ব্যারোমিটার-নলের অংশাক্রন হইতে সরাসরি জানা যায়। পরীক্ষা-কালীন বায়ুচাপ ও ব্যারোমিটার নলের পারদস্তম্ভের উচ্চতার অন্তরফল বাষ্পীয় চাপ নির্দেশ করে। সুতরাং জ্ঞাত চাপ ও তাপমাত্রার কোন নির্দিষ্ট ওজন পরিমাণ বাষ্পের আয়তন এইভাবে পরীক্ষা দ্বারা নির্ধারণ করিয়া বাষ্পের ঘনত্ব এবং ফলতঃ উহার আণবিক ওজন পূর্বোন্নিখিত সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

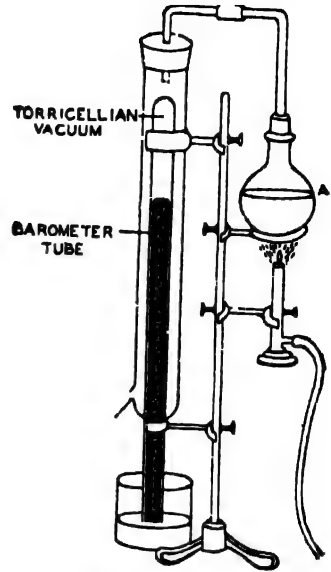


Fig 13—বক্সানের যন্ত্র

এই পদ্ধতির পরীক্ষা অংশটি কিছুটা কষ্টসাধ্য ও জটিল হইলেও ইহার সাহায্যে যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য ফল পাওয়া যায়। কিন্তু ইহা অধুনা বড় একটা ব্যবহার হয় না।

(খ) ডেলে পদ্ধতি (Regnault Method): পরিমাপযোগ্য যথেষ্ট অধিক আয়তন গ্যাসকে সরাসরি ওজন করাই গ্যাসীয় ঘনত্ব নির্ণয়ের সহজতম পদ্ধতি। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়, যথা গ্যাস আধারের

তুলনায় গ্যাসটির ওজন সাধারণতঃ অতি স্বল্প হয় ; উপরন্তু, স্থানচ্যুত বায়ুর প্লবতা ( buoyancy )-জনিত উর্ধ্বাভ্যন্তর মান সঠিকভাবে নিরূপণ করা প্রয়োজন। বিজ্ঞানী ডেনো নিয়মিত উপায়ে এই সকল অসুবিধা দূর করিয়াছিলেন। তিনি সমান আভ্যন্তরীন আয়তন-বিশিষ্ট দুইটি পাতলা, ফাঁপা ও বায়ুশূন্য ধাতব গোলক তুলানোর দুই বাছ হইতে ব্লাইয়া উভয় পার্শ্বে সম-ওজন করেন। এইরূপ ব্যবহার ফলে পরে আর প্লবতা-বাতিত সংশোধনের প্রয়োজন হয় না। অতঃপর কোন নির্দিষ্ট জাত চাপে উহাদের একটি গোলক পরীক্ষণীয় গ্যাসটির দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং অপর গোলকটির সহিত প্রয়োজনীয় ওজনের তৌলখণ্ড রাখিয়া উভয় পার্শ্বের ওজন পুনরায় সমান করা হয়। পরীক্ষাকালীন তাপমাত্রা সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গোলকটিকে পূর্ণ করিতে যে পরিমাণ বিশুদ্ধ জল প্রয়োজন, তাহার ওজন নির্ধারণ করিয়া গোলকের আয়তন বাহির করা যায়। অতএব, নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন গ্যাসের ওজন এইভাবে নির্ণয় করিয়া গ্যাসের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন গণনার দ্বারা সঠিকভাবে জানা যাইতে পারে।

সাধারণ তাপমাত্রায় চাপের বিস্তৃত পর্যায়ের ক্ষেত্রে যে সকল পদার্থ গ্যাসীয় অবস্থায় থাকে, তাহাদের এবং স্থায়ী গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি প্রয়োগ করিয়া খুব ভাল ফল পাওয়া যায়। সেইজন্য প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতিতে ( Method of limiting density ) গ্যাসের সঠিক পারমাণবিক ও আণবিক ওজন নির্ণয়ে এই পদ্ধতি বিশেষ কার্যকরী ; এই বিষয়টি পরে যথাস্থানে আলোচিত হইবে।

(গ) ডুম্য পদ্ধতি ( Dumas' method ) : এই পদ্ধতিতে লব্ধ ও সরু গলাবিশিষ্ট একটি কাঁচগোলক প্রথমে শুষ্ক অবস্থায় ওজন করিয়া লইয়া কয়েক ঘন সেন্টিমিটার পরিমাণ পরীক্ষণীয় তরল উহাতে লওয়া হয়। অতঃপর গোলকটিকে কোন নির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয়, যাহা পরীক্ষণীয় তরলটির স্ফুটনাংক অপেক্ষা অন্ততঃ  $20^{\circ}\text{C}$  অধিক হওয়া প্রয়োজন। তরলটি ধীরে ধীরে বাষ্পীভূত হইতে থাকে এবং এই বাষ্প গোলকের অভ্যন্তরস্থ বায়ুকে স্থানচ্যুত করে। তরলটি যখন পুরাপুরি বাষ্পীভূত হয় এবং গোলকটি বাষ্প দ্বারা পরিপূর্ণ থাকে, তখন গোলকের খোলামুখটি ফুৎলার শিখা দ্বারা গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হয় এবং গোলকটিকে ভালভাবে ঠাণ্ডা করিয়া উহার ওজন লওয়া হয়। গোলকটিকে যে তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হয় সেই তাপমাত্রা এবং পরীক্ষাকালীন বায়ুচাপ লক্ষ্য করা হয়। অতঃপর গোলকের বদ্ধ মুখটি ভাঙিয়া উহাকে জল দ্বারা পূর্ণ করিয়া আবার ওজন লওয়া হয়। ইহা হইতে গোলকের আভ্যন্তরীন আয়তন পাওয়া যায়। সুতরাং,



গ্যাসটির ওজন, আয়তন, চাপ ও তাপমাত্রা এইভাবে জানিয়া উহার ঘনত্ব ও আপেক্ষিক ওজন গণনার দ্বারা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

যে সকল তরল যথেষ্ট অধিক পরিমাণে পাওয়া যায় এবং বাহ্যিক সহজেই বাষ্পীভূত হয়, এই পদ্ধতিটি সাধারণতঃ কেবল তাহাদের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। কাঁচ-গোলকের পরিবর্তে গোস্বেলেন বা কোন দৃঢ় গোলক ব্যবহার করিয়া এই পদ্ধতির সাহায্যে জিঙ্ক, ক্যাডমিয়াম, পারদ ইত্যাদি দ্রাবুর বাষ্প-ঘনত্ব (vapour density) নির্ণয় করা যাইতে পারে।

(ঘ) ভিকটর মেয়ার পদ্ধতি (Victor Meyer's Method) : এই পদ্ধতির পরীক্ষামূলক অংশটি অতি সহজ, কিন্তু ইহাতে ভেদন সঠিক ফল পাওয়া যায় না। অবশ্য উদ্বারী তরলের গ্যাসীয় অবস্থার ঘনত্ব নির্ণয়ের যাবতীয় পদ্ধতির মধ্যে ইহার ব্যবহারই সর্বাপেক্ষা ব্যাপক; কারণ পূর্ববর্ণিত অত্যন্ত সকল পদ্ধতির তুলনায় এই পদ্ধতিটির সুবিধা এই যে, নির্দিষ্ট জ্ঞাত পরিমাণ কোন তরল হইতে

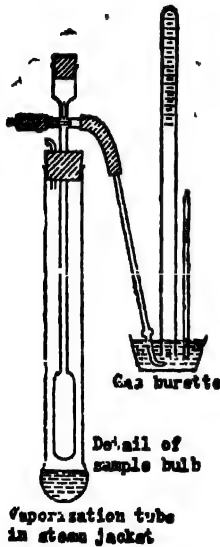


Fig. 14—ভিকটর মেয়ারের যন্ত্র

উৎপন্ন বাষ্প দ্বারা সম-আয়তন বায়ু অপসারিত করা হয় এবং এই অপসারিত বায়ু সংগ্রহ করিয়া সাধারণ চাপ ও তাপমাত্রার উহাকে মাপা হয়।

এই পদ্ধতিতে যে যন্ত্রসজ্জা ব্যবহৃত হয় তাহার নম্বা 14 নং চিত্রে প্রদত্ত হইয়াছে। একটি লব্ধ কাঁচনলের নিম্নাংশে কিছুটা লব্ধ ধরণের একটি গোলক সংযুক্ত থাকে, এবং কাঁচনলটির উপরাংশে একটি পার্শ্বনল যুক্ত থাকে যাহার মুক্ত প্রান্তটি জলে নিমজ্জিত রাখা হয়। এই নলটিকে বাষ্পায়ন নল বলে। ইহার খোলা মুখটি কবায়ের ছিপি দ্বারা বদ্ধ করা হয় এবং কাঁচগোলকটিতে অল্প পরিমাণ বালি বা অ্যাসবেস্টস স্তরিত হয়; পরে যখন পরীক্ষণীয় তরলে পূর্ণ নমুনা-গোলক এই নলে প্রবেশ করানো হয় তখন বাহ্যতে উহা ভাঙিয়া বা ফাটিয়া না যায় সেইজন্যই এইরূপ ব্যবস্থা অবলম্বিত

হইয়া থাকে। কাঁচ বা কপারের তৈয়ারী অপেক্ষাকৃত মোটা একটি বহিঃ আবরণী-নল (outer jacket) দ্বারা বাষ্পায়ন-নলটিকে পরিবেষ্টিত করা হয় এবং পরীক্ষণীয় তরল অপেক্ষা অন্ততঃপক্ষে  $20^{\circ}\text{C}$  অধিক স্ফুটনাঙ্কবিশিষ্ট কোন তরলকে এই আবরণী-নলের মধ্যে ফুটানো হয়। অপেক্ষাকৃত নিম্ন স্ফুটনাঙ্কবিশিষ্ট তরল

পদার্থের ক্ষেত্রে আবরণী-নলে সাধারণতঃ জল বাষ্পীভূত করা হয় বলিয়া উহাকে জল-বাষ্প আবরণী (steam jacket) বলা হয়। অবশ্য যথাযোগ্য ফুটনাকবিশিষ্ট অগ্ন্যাশ্রয় তরলও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে।

পাৰ্শ্বনল দিয়া বৃদ্ধি নির্গমন বন্ধ হইলে বুঝা যায় যে, বাষ্পায়ন-নলের মধ্যে স্থিরাবস্থা (steady state) প্রতিষ্ঠিত হইয়াছে। এই অবস্থায় জল-পূর্ণ একটি অংশাক্রিত নল পান্থনলের জলে-নিমজ্জিত যুক্ত প্রান্তের উপর উল্টাইয়া ধরা হয়। এখন কাঁচনলের ছিপিটি খুলিয়া স্বল্প পরিমাণ (0.1—0.2 গ্রাম) পরীক্ষণীয় তরল-পূর্ণ একটি ক্ষুদ্র নমুন-গোলক বা ছিপিয়ুক্ত অতি ক্ষুদ্র বোতল (যাহাকে সাধারণতঃ হফম্যান বোতল, Hofmann's bottle বলা হয়) ভিতরে প্রবেশ করাইয়া সঙ্গে সঙ্গে কাঁচনলের ছিপিটি আবার যথাস্থানে আটকানো হয়। বাষ্পায়ন-নলের ভলদে পড়িবারাত্র বোতলটির ছিপি আপন। হইতেই খুলিয়া যায় এবং তরলটি অতি দ্রুত বাষ্পায়িত হইতে থাকে। উৎপন্ন বাষ্প তাহার সম-আয়তন বায়ুকে অপসারিত করে এবং উহা পাৰ্শ্বনল দিয়া নিষ্কাশিত হইয়া অংশাক্রিত নলে সঞ্চিত হয়। অতঃপর সংগৃহীত বায়ুসমেত অংশাক্রিত নলটিকে উল্টানো। অবস্থাতেই জলপূর্ণ একটি লম্বা পাত্রের মধ্যে এমনভাবে আংশিক নিমজ্জিত অবস্থায় দণ্ডায়মান রাখা হয় যাহাতে উহার ভিতরে ও বাহিরে জল একই তলে থাকে। এই অবস্থায় সংগৃহীত বায়ুর আয়তন লক্ষ্য করা হয়, ইহাই স্বাভাবিক তাপমাত্রায় বাষ্পায়ন নলে উৎপন্ন বাষ্পের আয়তনের সমান এবং উহার চাপ হইবে স্বাভাবিক বায়ুচাপ ও সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্প-চাপের অন্তরফলের সমান। সুতরাং, নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট জাত ওজন-পরিমাণ বাষ্পের আয়তন এইভাবে নির্ণয় করিয়া পদার্থটির বাষ্প-ঘনত্ব ও আণবিক ওজন পূর্বোক্ত সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

**বাষ্প-ঘনত্ব (Vapour Density) :** দুইটি বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে 4.1 নং সমীকরণটি ( $d = PM/RT$ ) ব্যবহার করিয়া আমরা পাই—

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \dots \quad \dots \quad (4.2)$$

গ্যাস দুইটির মধ্যে একটি হাইড্রোজেন হইলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায়—

$$\text{বাষ্প-ঘনত্ব (হাইড্রোজেনের অনুপাতে)} = \frac{d \text{ গ্যাস}}{d \text{ হাইড্রোজেন}} = \frac{M \text{ গ্যাস}}{2} \quad \dots \quad (4.3)$$

সুতরাং, হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে যে-কোন গ্যাসের ঘনত্ব উহার আণবিক ওজনের অর্ধেক। হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে কোন গ্যাসের ঘনত্বকে অনেক সময় উহার বাষ্প-ঘনত্ব বলা হয়; সুতরাং নিম্নলিখিত সূত্রটি প্রতিপন্ন হয় : “যে-কোন গ্যাসের

বাষ্প-ঘনত্ব উহার আণবিক ওজনের অর্ধেক।' পরবর্তী বিভিন্ন আলোচনার এই সূত্রটি প্রায়শই ব্যবহার করা হইয়াছে।

সংখ্যাগত গণনা পদ্ধতি : আণবিক ওজন গণনার তিনটি আপাত-বিভিন্ন পদ্ধতিতে নিম্নলিখিত তিনটি সূত্রের যে-কোনটি ব্যবহার করা যাইতে পারে :—(1) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ,  $PV=nRT=(g/M)RT$ , অথবা (2) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার, অথবা, (3) আণবিক ওজন = 2 × বাষ্প ঘনত্ব। এই তিনটি গণনা পদ্ধতিই নিম্নে প্রদর্শিত হইল। সম্ভবপর সকল ক্ষেত্রে প্রথম পদ্ধতিটি ব্যবহার করাই ছাত্রছাত্রীদের পক্ষে সর্বাধিক সুবিধাজনক, কারণ ইহাই সর্বাপেক্ষা সহজ পদ্ধতি এবং ইহার ব্যবহার সর্বব্যাপক।

বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তিনটি পদ্ধতিই মূলতঃ এক ও অভিন্ন, কারণ, প্রত্যেক পদ্ধতিতেই এমন একটি ধ্রুবক রাশি ব্যবহৃত কবিতো হয় যাহা 'অন্ত কোন সূত্র হইতে প্রাপ্ত। প্রথম পদ্ধতিতে  $R$ -এর মান; দ্বিতীয় পদ্ধতিতে 22.4 লিটার ও তৃতীয় পদ্ধতিতে হাইড্রোজেনের ঘনত্বের পবন মান প্রযোজন হয়। সহজেই দেখানো যাউতে পারে যে, উল্লিখিত তিনটি ধ্রুবকই পরস্পরের সঠিত সম্পর্কযুক্ত।

উদাহরণ 1. ভিকটর মেয়ার পদ্ধতিতে 0.1 গ্রাম পরিমাণ কোন উদ্বায়ী তরল পদার্থ  $15^{\circ}\text{C}$  তাপ-মাত্রায় ও 765 মি. মি. চাপে 20 সি. সি. বায়ু অপসারিত কবে; উল্লিখিত আয়তন পরিমাপকালে বায়ু জলের উপর সংগৃহীত হইয়াছিল। তরলটির আণবিক ওজন গণনা কব ( $15^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ = 13 মি. মি.)।

(ক) প্রথম পদ্ধতি :

$$\text{গ্যাসীয় চাপ, } P = (765 - 13) \text{ মি. মি.} = \frac{752}{760} \text{ বায়ুচাপ।}$$

$$\text{গ্যাসীয় আয়তন, } V = 20 \text{ সি. সি.} = 0.02 \text{ লিটার।}$$

$$\text{তাপমাত্রা, } T = (273 + 15)^{\circ}\text{K} = 288^{\circ}\text{K}; \text{ গ্যাসের ওজন, } g = 0.1 \text{ গ্রাম।}$$

$$R (\text{গ্যাস ধ্রুবক}) = 0.082 \text{ লিটার-বায়ুচাপ/ডিগ্রী।}$$

আদর্শ গ্যাস সমীকরণে ( $PV=nRT=(g/M)RT$ ) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমবা পাই—

$$\frac{752}{760} \times 0.02 = \frac{0.1}{M} \times 0.082 \times 288$$

$$\text{অর্থাৎ, } M = 119.3।$$

(খ) দ্বিতীয় পদ্ধতি :

প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাসীয় আয়তন = 18.76 সি. সি. ( $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$  সূত্রটি ব্যবহৃত করিয়া প্রাপ্ত)।

$$\text{সুতরাং, } 18.76 \text{ সি. সি. গ্যাসের ভর } 0.1 \text{ গ্রাম।}$$

$$\text{অর্থাৎ, } 22.4 \text{ লিটার " " } \frac{0.1}{18.76} \times 22.4 \times 1000 \text{ গ্রাম} = 119.4 \text{ গ্রাম}$$

যেহেতু প্রমাণ চাপ ও ভাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ যে-কোন গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার, অতএব এই ক্ষেত্রে গ্যাসটির আণবিক ওজন = 119.4 ।

(গ) তৃতীয় পদ্ধতি :

প্রমাণ চাপ ও ভাপমাত্রায় গ্যাসীয় আয়তন = 18.76 সি.সি এবং গ্যাসের ভব 0.1 গ্রাম ।

সুতরাং, গ্যাসের ঘনত্ব =  $\frac{0.1}{18.76}$  গ্রাম/সি.সি. ।

অতএব, বাষ্প-ঘনত্ব =  $\frac{\text{গ্যাসের ঘনত্ব}}{\text{হাইড্রোজেনের ঘনত্ব}} = \frac{0.1}{18.76 \times 0.00009} = 59.2$  ।

আণবিক ওজন =  $2 \times \text{বাষ্প-ঘনত্ব} = 2 \times 59.2 = 118.4$

বাষ্প-ঘনত্ব গণনা কবির পক্ষে এই শ্রেণীকৃত পদ্ধতিটি যথেষ্ট সহায়ক । ইহাও কিছুটা অদল-বদল কবির প্রথমে গ্যাসীয় ঘনত্ব ও তাৎপর্বে 4.1 নং সমীকরণটি প্রয়োগ কবির আণবিক ওজন M নির্ণয় করা যাইতে পারে ।

**প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতি ( Method of Limiting Density ) :**

(ক) আণবিক ওজন নির্ণয় : আণবিক ওজন ও গ্যাসীয় ঘনত্বের পারস্পরিক সম্পর্ক ( 4.1 নং সমীকরণ ) নিম্নলিখিতভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে—

$$M = \frac{dRT}{P} = \left( \frac{d}{P} \right) RT \quad \dots \dots (4.4)$$

যেহেতু সাধারণ গ্যাস ও বাষ্পসমূহ আদর্শ গ্যাস সমীকরণকে কেবল মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে এবং উল্লিখিত 4.4 নং সমীকরণটি আদর্শ গ্যাস সমীকরণেরই কিছুটা পরিবর্তিত রূপ, কাজেই উল্লিখিত সমীকরণটিও কেবল মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য মাত্র, অর্থাৎ বাস্তব তথ্যের সহিত ইহা পুরাপুরি সামঞ্জস্যপূর্ণ হয় না । অবশ্য পূর্বেই (পৃষ্ঠা ৯) বলা হইয়াছে যে, যথেষ্ট নিম্নচাপে সকল গ্যাসই আদর্শ গ্যাস সমীকরণটিকে সম্পূর্ণ সঠিকভাবে মানিয়া চলে ; সুতরাং গ্যাসীয় চাপ প্রায় লুপ্ত হইলে, অর্থাৎ অতি নিম্নচাপে পরীক্ষার ফলাফলের ভিত্তিতে উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে আণবিক ওজন M-এর সঠিক মান পাওয়া যাইতে পারে । এই বিশেষ অবস্থায় সমীকরণটিকে লেখা যায়—

$$M = \left( \frac{d}{P} \right) RT \quad \dots \dots (4.5)$$

এখানে '০' সূচকটির অর্থ হইল এই যে, গ্যাসীয় চাপ শূন্য (0) মানের প্রতি ক্রম-অগ্রসরমান । কিন্তু অতি নিম্নচাপে গ্যাসের ঘনত্ব নিরূপণের পরীক্ষা বিশেষ ফলপ্রসূ হয় না, কারণ এই অবস্থায় ঘনত্বের মান অতি নগণ্য, কাজেই পরীক্ষাগত ত্রুটির মাত্রা হুব বোশি হয় । শূন্য চাপ পর্যন্ত লৈখিক পরিবর্তন পদ্ধতি

(Method of graphical extrapolation) অবলম্বন করিলে এই অসুবিধা দূর করা যায়।

অবশ্য গ্যাসীয় চাপের সহিত গ্যাসীয় ঘনত্বের পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ আঁকিলে এইরূপ লৈখিক পরিবর্তন সম্ভবপর হয় না, কারণ শূন্য চাপে যে-কোন গ্যাসের ঘনত্ব সম্পূর্ণ লোপ পায়। কিন্তু চাপের পরিবর্তনের সহিত তুলনামূলকভাবে ঘনত্ব ও চাপের অনুপাতের ( অর্থাৎ, একক চাপে ঘনত্বের মানের ) পরিবর্তনকে গ্রাফে সূচিত করিলে যে রেখা পাওয়া যায়, তাহাকে শূন্য চাপ পর্যন্ত পরিবর্তিত করিলে শূন্য চাপে  $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর মান, অর্থাৎ 4.5 নং সমীকরণে উল্লিখিত  $\left(\frac{d}{P}\right)_0$ -এর মান পাওয়া যায়। এই প্রান্তিক মানকে শূন্য চাপ অবস্থার প্রতি একক চাপে ঘনত্ব বলা যাইতে পারে। শূন্য চাপে উক্ত অনুপাতের মান শূন্য (0) হয় না, অসীম প্রান্তিক মানের দিকে উহা ক্রমশঃ অগ্রসর হয় মাত্র। বিষয়টি এইভাবে সহজেই বুঝা যাইতে পারে : চাপ হ্রাসের সঙ্গে-সঙ্গে গ্যাসীয় ঘনত্বও হ্রাস পায় এবং চাপের স্বল্পতম মানের ( infinitesimal value ) ক্ষেত্রে ঘনত্বের মানও স্বল্পতম হয়, কিন্তু উভয়ের অনুপাতের একটি নির্দিষ্ট প্রান্তিক মান শেষ পর্যন্ত বজায় থাকিবেই।

প্রান্তিক ঘনত্বের মান

চাপ ( বায়ুচাপ একক )	মিথাইল ফ্লুরোবাইড		আর্গন	
	প্রতি লিটারে ওজন (গ্রাম)	(d/P)	প্রতি লিটারে ওজন (গ্রাম)	(d/P)
1-0000	1.5454	1.5454	1.78364	1.78364
0.6667	1.0241	1.5361	1.18874	1.78311
0.3333	0.5091	1.5274	0.59419	1.78257

মিথাইল ফ্লুরোবাইডের ক্ষেত্রে উপরোক্ত পদ্ধতিটির প্রয়োগ-প্রণালী নিয়ে প্রদর্শিত হইল। চাপের পরিবর্তনের সহিত তুলনামূলকভাবে  $(d/p)$ -এর মানের পরিবর্তন 15 নং চিত্রের গ্রাফে দেখানো হইয়াছে। প্রাপ্ত রেখাটি মোটামুটিভাবে সরলরেখিক ধরনের, এবং উহাকে এমনভাবে পরিবর্তিত করা হইয়াছে ( রেখাটির বিন্দু-অঙ্কিত পরিবর্তিত অংশ ) বাহাতে উহা চাপ-অক্ষকে (  $p$ -অক্ষ ) ছেদ করে। এই ছেদবিন্দুর কোটির মান হইল গ্যাসটির প্রান্তিক ঘনত্ব, অর্থাৎ শূন্য চাপে  $(d/P)$ -এর মান। লক্ষ্য করি, এই প্রান্তিক অবস্থার যে-কোন গ্যাস আদর্শ আচরণ করে। 15 নং চিত্র হইতে দেখা যাইতেছে যে, আলোচ্য ক্ষেত্রে  $(d/P)$ -এর প্রান্তিক মান হইতেছে 1.5177। এইভাবে অজ্ঞিতের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষার কলাফলের ভিত্তিতে অনুরূপ মান পাওয়া যায় 1.4277। এখন 4.2 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :  $1.5177 : 1.4277 =$

$\text{CH}_3\text{F}$ -এর আণবিক ওজন : 32 ( অক্সিজেনের আণবিক ওজন ) ; অর্থাৎ, মিথাইল ফ্লুরোরাইডের আণবিক ওজন পাওয়া যায় 34.012 ।

অপর বিকল্প পদ্ধতিতে 4.5 নং সমীকরণটি সরাসরি ব্যবহার করা যাইতে পারে। প্রান্তিক অবস্থার উল্লিখিত সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রযোজ্য বলিয়া  $(d/P)_0$ -এর প্রাপ্ত মান উহাতে বসাইয়া M-এর সঠিক মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

(খ) পারমাণবিক ওজন নির্ণয় : প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতিটি সঠিক পারমাণবিক ওজন নির্ণয় করিবার উদ্দেশ্যেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে। নাইট্রোজেন, আর্গন, ইত্যাদি মৌলিক

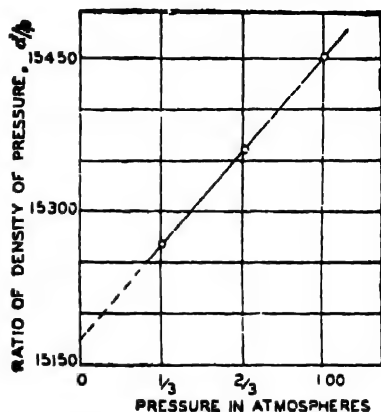


Fig. 15—লৈখিক পৰিবৰ্ধন দ্বাৰা প্রান্তিক ঘনত্ব নির্ণয়

গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে উল্লিখিত পদ্ধতিতে নির্ণীত আণবিক ওজনকে উহাদের অণুর সংগঠক পরমাণু সংখ্যা দ্বারা ভাগ করিলে পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। উদাহরণস্বরূপ, পূর্ববর্তী তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, আর্গনের  $(d/P)$ -এর প্রান্তিক মান 1.78204 এবং ইহা হইতে উহার আণবিক ওজন পাওয়া যায় 39.235। আর্গন এক-পরমাণুক (monatomic) মৌল বলিয়া উহার পারমাণবিক ওজনেরও ঐ একই মান হইবে। পারমাণবিক ওজন নির্ণয়ের অপর একটি পদ্ধতি আছে ; ফ্লুরোরিনের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতির প্রয়োগপ্রণালী নিয়ে দেখানো হইতেছে। পূর্বেই নির্ণীত হইয়াছে যে, মিথাইল ফ্লুরোরাইডের ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) আণবিক ওজন 34.012 ; আমরা জানি, কার্বন ও হাইড্রোজেনের পারমাণবিক ওজন যথাক্রমে 12.000 ও 1.008 ; অতএব, ফ্লুরোরিনের পারমাণবিক ওজন হইবে  $34.012 - (12.000 + 3 \times 1.008) = 18.99$ । ইহা রাসায়নিক পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মানের (19.00) সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব (Abnormal Vapour Density) : বাস্তব পরীক্ষাদির সাহায্যে বিভিন্ন পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থার ঘনত্ব নিরূপণ করিয়া কয়েকটি আকর্ষণীয় তথ্য উদ্ঘাটিত হইয়াছে। ইহা পরিলক্ষিত হইয়াছে যে, কোন কোন পদার্থের, যেমন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহার তত্ত্বীয় মান ( অর্থাৎ, আণবিক ওজনের অর্ধেক, 4.3 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য ) অপেক্ষা অনেক কম। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যায় যে,  $350^\circ\text{C}$  ও  $1040^\circ\text{C}$

তাপমাত্রার অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প ঘনত্ব যথাক্রমে 14.6 ও 13.45, যদিও বাষ্প-ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হওয়া উচিত 26.75। তত্ত্বীয় মানটি যে সূত্রের উপর নির্ভরশীল, তাহা যেহেতু অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প হইতে প্রতিপন্ন করা হইরাছে, অতএব বুঝিতে হইবে, হয় অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের প্রয়োগ-ক্ষেত্র নিত্যন্তই সীমিত, নতুবা এইরূপ বিচ্যুতির সূচক ব্যাখ্যা নির্ণয় করা প্রয়োজন।

গ্যাসীয় বিয়োজন ক্রিয়া আবিষ্কারের পর উপরোক্ত অসামঞ্জস্য সূচকভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইরাছে। পরীক্ষাকালীন তাপীয় অবস্থার অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের কিছুসংখ্যক অণু  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$  সমীকরণ অনুযায়ী অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডে পরাবর্তাভাবে (reversibly) বিয়োজিত হয়; সুতরাং আমরা যাহা বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা পরিমাপ করি তাহা আসলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের কিছুসংখ্যক অবিয়োজিত অণুর উপস্থিতিতে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের সম-আণবিক (equimolecular) মিশ্রণের ঘনত্ব। যেহেতু বিয়োজনের ফলে মোট অণুসংখ্যা বৃদ্ধি পায়, অতএব মোট আয়তনও বর্ধিত হয়, এবং ঘনত্ব আয়তনের ব্যস্তানুপাতী বলিয়া উচার মান তদনুসারে হ্রাস পায়। বিয়োজন সম্পূর্ণ মাত্রায় ঘটিলে অণুসংখ্যা পূর্বাপেক্ষা দ্বিগুণিত হয় এবং ফলতঃ ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান তত্ত্বীয় মানের অর্ধেক হওয়া উচিত, বাস্তবক্ষেত্রেও মোটামুটি এইরূপই লক্ষ্য করা যায়।

### গ্যাসীয় বিয়োজনের পরীক্ষামূলক প্রমাণ :

ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হইতে বিচ্যুতি যে ব্যাখ্যা উপরেব অনুচ্ছেদে দেওয়া হইরাছে, তাহা সংশ্লেষণ ও বিশ্লেষণ, এই উভয়প্রকার পরীক্ষামূলক সুদৃঢ় ভিত্তির উপর প্রতিষ্ঠিত। সংশ্লেষণমূলক প্রমাণ হইল এই যে, 350°C বা তদপেক্ষা উচ্চ তাপমাত্রায় সম-আণবিক পরিমাণ অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইড গ্যাস মিশ্রিত করিলে আয়তনের বিশেষ কোনরূপ সঙ্কোচন ঘটে না। ইহা হইতে বুঝা যায়, ঐ তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড গঠিত না হইয়া অপবিবর্তিত অবস্থায় স্বচ্ছন্দে পাশাপাশি থাকিতে পাবে। দ্বিতীয়তঃ, সবাসরি বিশ্লেষণমূলক পরীক্ষার দ্বারাও যে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড বাষ্পে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের স্বাধীন অস্তিত্ব প্রমাণ করা যায়, তাহা নিয়ে বর্ণিত হইল (16 নং চিত্র)।

উচ্চ চাপপিষ্ট কঠিন  $\text{NH}_4\text{Cl}$  দ্বারা তৈয়ারী সহজ্র দ্রাগ দ্বারা একটি লম্বা ও ঘোটা নলকে দুইটি কক্ষে বিভক্ত করা হয় এবং উভয়দেব যে কোন একটি কক্ষে দ্রাগেব কাছাকাছি কিছু পরিমাণ কঠিন  $\text{NH}_4\text{Cl}$  রাখা হয়। নলের যে অংশে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের ঘূর্ণ রাখা হইরাছে সেই অংশকে উত্তপ্ত করা হয় এবং দ্রাগেব উভয় পার্শ্বে কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস, যথা নাইট্রোজেন যথেষ্টভাবে চালনা করা হয়। উত্তাপে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন, ক্লোরাইডে বিয়োজিত হয়

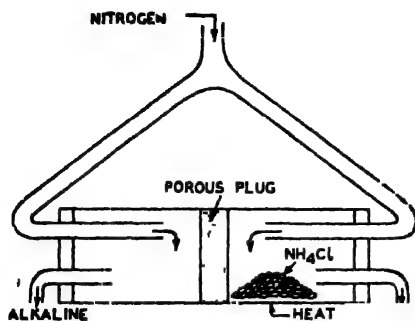


Fig. 16—আমোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজন

এবং উহাদেহন মধ্যে আমোনিয়াম অধিকতর হাল্কা বলিয়া উহা হাইড্রোজেন ক্লোরাইড অপেক্ষা অধিকতর দ্রুতগতিতে সহিত্র প্রাণের মধ্য দিয়া অগ্নিপাথে বায়। এই কাৰণে এই বিতীয় কক্ষের গ্যাসের মধ্যে আমোনিয়াম অধিকা হেতু উভাব ক্রবগমিতা পবিলক্ষিত হয় এবং যে কক্ষ আমোনিয়াম ক্লোরাইড বহিয়াছে সেই কক্ষ হইতে নিষ্কাশ্য গ্যাসে হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের অধিকা হেতু উভাব আসিদ্ধগমিতা পবিলক্ষিত হয়। এই পুৰীক্ষাটি সন্দেহাতীত ভাবে প্রমাণিত কবে যে, উত্তপ্ত কবিলে আমোনিয়াম ক্লোরাইড নাল্প আমোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইডে বিয়োজিত হয়।

বিয়োজন-মাত্রার গণনা-পদ্ধতি : বাষ্পীয় অবস্থার কোন পদার্থের মোট অণুসংখ্যাব যে ভগ্নাংশ বিয়োজিত হয় তাহাকে পদার্থটির বিয়োজন মাত্রা (Degree of Dissociation) বলে ; ইহা সাধারণতঃ ভগ্নাংশিক রাশি অথবা শতকরা ওজন-পরিমাণের হিসাবে প্রকাশ করা হয়। ইহা থাকে। পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা উহার

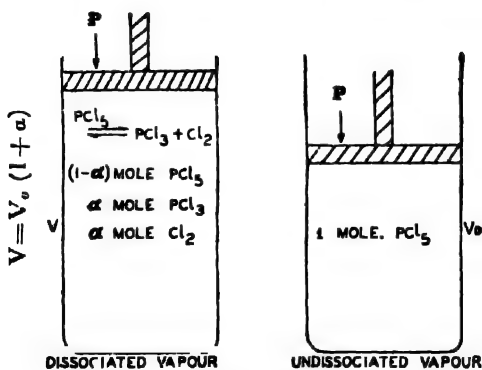
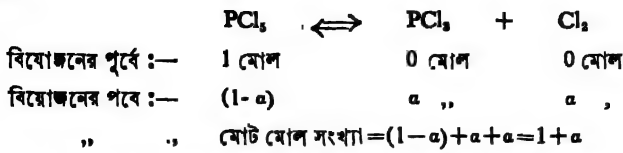


Fig. 17— $\text{PCl}_5$  বাষ্পের বিয়োজন

বাষ্প-ঘনত্বের মান হইতে গণনা করা যায়।  $\text{PCl}_5$ -এর বিয়োজন-মাত্রার গণনা-পদ্ধতি নিয়ে দেখানো হইল। কেবল  $\text{PCl}_5$  ই নহে, যে সকল পদার্থের প্রতি



অণুর বিরোজনে দুইটি অণু উৎপন্ন হয় সেই সকল পদার্থের কেজেই এই পদ্ধতিটি প্রযোজ্য।



ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইডের বিরোজন ক্রিয়ার সমীকরণ এইরূপ :  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ । ধরা যাক, 1 মোল পরিমাণ ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইড বাষ্পীভূত করা হইল এবং তাহার α ভগ্নাংশ পরিমাণ ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিনে বিরোজিত হইল (17 নং চিত্র)। স্বভাবতই α মোল পেন্টাক্লোরাইডের বিরোজনের ফলে α মোল ট্রাইক্লোরাইড ও α মোল ক্লোরিন উৎপন্ন হইবে এবং (1 - α) মোল পরিমাণ পেন্টাক্লোরাইড অবিরোজিত অবস্থায় থাকিবে। সুতরাং বিরোজনের পরে মিশ্রণে স্থিত বিভিন্ন পদার্থের মোট মোল-সংখ্যা হইবে (1 - α) + α + α = 1 + α। অতএব, বিরোজনের ফলে মোট মোল-সংখ্যা 1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া (1 + α) হয়, এবং তাহার ফলে আয়তনও ঐ একই অনুপাতে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় ( কারণ, স্থির চাপে আয়তন V মোট মোল-সংখ্যা n-এর সহিত সমানুপাতিক )।

ধরা যাক, বিরোজন না ঘটিলে আয়তন হইত  $V_0$  এবং বিরোজনের ফলে বাষ্পের প্রকৃত আয়তন হইয়াছে V। অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1 + \alpha}{1} = \frac{d_0}{d} \quad (\text{যেহেতু, ঘনত্ব } d \text{ আয়তন } V\text{-এর ব্যস্তানুপাতী}) \dots (4.6)$$

$$\text{অর্থাৎ, } d_0 = d'(1 + \alpha) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4.7)$$

$$\therefore \alpha = \frac{d_0 - d}{d} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4.8)$$

এই সমীকরণে  $d_0$  = ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান ( অর্থাৎ, বিরোজন না ঘটিলে ঘনত্বের যে মান হইত ), এবং  $d$  = পরীক্ষায় নির্ণীত প্রকৃত ঘনত্ব ;  $d_0$  ও  $d$ , উভয়ের মানই সমান চাপে পরিমাপ করা প্রয়োজন।

সুতরাং, প্রকৃত ঘনত্ব  $d$  এবং তত্ত্বীয় ঘনত্ব  $d_0$  ( পরম এককে ও আপেক্ষিক এককে উহার মান যথাক্রমে 4.1 ও 4.3 নং সমীকরণ হইতে পাওয়া যায় ) জানা থাকিলে উপরোক্ত 4.8 নং সমীকরণ হইতে বিরোজন-মাত্রা α-এর মান সহজেই গণনা করিয়া পাওয়া যায়। এখানে লক্ষণীয় যে,  $d_0$  ও  $d$  — উভয়কেই একই এককে প্রকাশ করা প্রয়োজন, অর্থাৎ বাষ্পের ঘনত্বের মান বায়ু বা হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে অথবা পরম এককে প্রকাশ করিতে হইবে।

ইচ্ছা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, 4.8 নং সমীকরণটি কেবল স্থির-চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য এবং স্থির-আয়তন অবস্থার ক্ষেত্রে সমীকরণটি নিভান্ডাই অর্থহীন হইয়া পড়ে, কারণ এই অবস্থার ঘনত্ব (অর্থাৎ, ভর/আয়তন)-এর মান পরিবর্তিত হয় না। অবশ্য, স্থির-আয়তনে গ্যাসীয় চাপ বেহেতু মোল-সংখ্যার সমানুপাতিক, অতএব এই ক্ষেত্রে 4.6 নং সমীকরণের পরিবর্তে লেখা যাইতে পারে—

$$1 + a = \frac{P}{P_0} \quad \dots \quad \dots \quad (4.9)$$

এই সমীকরণটির অপর একটি ভিন্ন রূপ ৬২ পৃষ্ঠার 3 নং উদাহরণে ব্যবহৃত হইয়াছে।

যদি একটি অণু  $n$  অণুতে বিয়োজিত হয় তবে 4.8 নং সমীকরণ নিম্নলিখিত সাধারণ রূপ গ্রহণ করে—

$$a = \left( \frac{n}{n-1} \right) d \quad (4.10)$$

গ্যাসীয় বিয়োজনের আরও কয়েকটি উদাহরণ : অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের স্থায়ী আরও অনেক পদার্থেরই বাষ্প-ঘনত্বের প্রকৃত মান তত্ত্বীয় মানের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যবিহীন এবং এইরূপ সকল ক্ষেত্রেই অসঙ্গতির প্রকৃত কারণ গ্যাসীয় বিয়োজনের ভিত্তিতে সূষ্ঠভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে। এই বিষয়ে কয়েকটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(ক) কস্ফরাস পেন্টাক্লোরাইড ( $\text{PCl}_5$ ) : কস্ফরাস পেন্টাক্লোরাইডের বাষ্প-ঘনত্বের তত্ত্বীয় মান হওয়া উচিত 104.2 ; কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায়, চাপ ও তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে ইহার বাষ্প-ঘনত্বের মানও পরিবর্তিত হয় এবং মোটামুটিভাবে বলা যায়, তত্ত্বীয় মান হইতে উহার অর্ধেক মান পর্যন্ত এইরূপ পরিবর্তন সীমাবদ্ধ থাকে (তালিকা দ্রষ্টব্য)। বাষ্প-ঘনত্বের মান এইরূপ হ্রাস পাইবার কারণ নিম্নলিখিত বিয়োজন ক্রিয়ার অনুমানের ভিত্তিতে ব্যাখ্যা করা হয় :  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ।

$\text{PCl}_5$ -এর বিয়োজন ( $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ )

(ঘনত্ব তত্ত্বীয় মান = 72 (বাষ্প = 1))

তাপমাত্রা, °C	ঘনত্ব (বাষ্প = 1)	শতকরা বিয়োজন
190	4.99	44.3
200	4.85	48.5
230	4.30	67.4
250	4.00	80.0
300	3.65	97.3

সাধারণ অবস্থায়ই বাষ্পটি সামান্য ভগ্নাংশিক পরিমাণে বিয়োজিত হয় এবং তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এই ভগ্নাংশের মান ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া অবশেষে  $300^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার উর্ধ্বে বিয়োজন-ক্রিয়া প্রায় সম্পূর্ণ হয়। বিয়োজন-ক্রিয়া যত অগ্রসর হয়, বিযুক্ত ক্লোরিনের নিজস্ব সবুজ রঙের জন্য গ্যাসটি ততই অধিকতর সবুজ বর্ণ ধারণ করে। সম্পূর্ণ বিয়োজনের পূর্ববর্তী যে-কোন পর্যায়েই এই বাষ্পের মধ্যে ক্লোরিন অণু, ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড অণু ও ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইডের অবিয়োজিত অণু পরস্পর মিশ্রিত অবস্থায় থাকে।

(খ) নাইট্রোজেন পারক্সাইড ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) : এই পদার্থটি গ্যাসীয় বিয়োজন-বিক্রিয়ার একটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ। নিম্ন তাপমাত্রায় ইহা প্রায়-বর্ণহীন কেলাসিত কঠিন পদার্থ;  $10^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ইহা বিগলিত হইয়া হলুদ বর্ণের তরলে পরিণত হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তরলের বর্ণ ক্রমশঃ গাঢ়তর হইতে থাকে এবং  $22^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় তরলটি ফুটিয়া লালচে-বাদামী বর্ণের বাষ্পে পরিণত হয়। তাপমাত্রা আরও বৃদ্ধি করিলে বাষ্পের বর্ণ আরও গাঢ়তর হইতে থাকে এবং  $140^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বর্ণের গাঢ়তা সর্বাধিক হয়, বাষ্পটি প্রায় কালো দেখায়। তাপমাত্রা ধীরে ধীরে হ্রাস করিলে বিপরীত পরিবর্তন ঘটে। গ্যাসীয় ঘনত্ব পরিমাপ করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে গ্যাসটি ক্রমশঃই অধিকতর মাত্রায় বিয়োজিত হইয়া  $\text{NO}_2$  অণুতে পরিণত হয় :  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ । উল্লিখিতরূপ বর্ণ পরিবর্তনের মূল কারণ হইল,  $\text{N}_2\text{O}_4$  অণু বর্ণহীন, কিন্তু  $\text{NO}_2$  অণু গাঢ় বাদামী, এবং যে কোন তাপমাত্রায় গ্যাসটির বর্ণ এই উভয় গ্যাসের পারস্পরিক অনুপাতের উপর নির্ভরশীল।  $140^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বিয়োজন ক্রিয়াটি প্রায় সম্পূর্ণ হয় এবং তখন গ্যাসটির বর্ণ পুরাপুরিভাবে  $\text{NO}_2$  অণুর বর্ণের অনুরূপ বাদামী হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে পদার্থটির বাষ্প ঘনত্বের হ্রাসপ্রাপ্তি নিজের তালিকায় দেখানো হইয়াছে।



( বাষ্প ঘনত্বের তাত্ত্বিক মান=46 )

তাপমাত্রা $^{\circ}\text{C}$	বাষ্প ঘনত্ব $\text{H}_2=1$	বিয়োজন মাত্রা
15	41.0	12.2%
35	36.22	27.0%
65	28.25	62.8%
100	24.3	89.5%
140	23.02	প্রায় 100%

তাপমাত্রা  $140^{\circ}\text{C}$  অপেক্ষা আরও বৃদ্ধি করিলে ঘনত্ব আরও হ্রাস পায় এবং বর্ণের গাঢ়ত্ব ধীরে ধীরে হ্রাস পাইতে থাকে ; অবশেষে  $600^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় গ্যাসটি

পুরাপুরি বর্ণহীন হয়।  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  সমীকরণ অনুযায়ী  $\text{NO}_2$  অণুর নাইট্রিক অক্সাইড ( $\text{NO}$ ) ও অক্সিজেন ( $\text{O}_2$ ) অণুতে বিয়োজনের ফলেই উল্লিখিতরূপ বর্ণ পরিবর্তন ঘটে।

গ্যাসীয় বিয়োজনের আবণ্ড করেকটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাচ্ছে যেমন হাইড্রোজেনিক অ্যাসিড ও ক্যালোমেলের বিয়োজন-ক্রিয়ার সমীকরণ যথাক্রমে এইরূপ : (i)  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  এতে ধরণের গ্যাসীয় বিয়োজনে বাষ্প-ঘনত্বের মান স্বাভাবিক হব না। (ii)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgCl}_2$  ক্যালোমেলের বিয়োজনের দৃষ্টান্তটি অতি গুরুত্বপূর্ণ এই কারণে যে, এতে ক্ষেত্রে বিয়োজন ক্রিয়াটি সম্পূর্ণ স্বাভাবিক ঘটে বলিয়া বাষ্প ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -এর তাত্ত্বিক মানের অর্ধেক হয় ; সুতরাং বিয়োজন ক্রিয়ার অস্তিত্ব অনুমান না করা হইলে মনে হওয়া স্বাভাবিক যে, বাষ্পীয় অবস্থায় ক্যালোমেলের অণু  $\text{HgCl}_2$  রূপে থাকে। কিন্তু পরিবায়ন (Diffusion) সংক্রান্ত পরীক্ষার দ্বারা ক্যালোমেলের বাষ্পে মুক্ত মার্কারি পবমাণুব অস্তিত্ব প্রমাণিত হইয়াছে এবং অতঃপর এতে পর্যবেক্ষণের ভিত্তিতে সঠিক ব্যাখ্যা (অর্থাৎ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ ) করা সম্ভব হইয়াছে। (iii) অপেক্ষাকৃত ভারী অণুর বিয়োজনের ফলে হাল্কা অণুর উৎপত্তি কেবল যোগের ক্ষেত্রেই নহে, অনেক মৌলের ক্ষেত্রেও ঘটে, যেমন হ্যালোজেন ( $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$  চতুর্দশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), সালফার, ইত্যাদি অনেক মৌলের অণু উচ্চ তাপমাত্রায় পবমাণুতে বিয়োজিত হয়।

**সংযোজন (Association) :** যে সকল ক্ষেত্রে বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহাদের তাত্ত্বিক মান অপেক্ষ কম, উপরে তাহাদের বিষয়ে আলোচনা করা হইয়াছে। কিন্তু এমন কিছু কিছু উদাহরণও লক্ষ্য করা যায় তাহাদের ক্ষেত্রে বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান উহাদের আণবিক সংকেতের ভিত্তিতে অনুমিত তাত্ত্বিক মান অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে; অতঃপর বলা যায়, এই জাতীয় পদার্থের 1 মোল পরিমাণের আন্তরন 22.4 লিটার অপেক্ষা কম। নিজ নিজ স্ফুটনাংকের নিকটবর্তী তাপমাত্রায় ঘনত্ব পরিমাপ করা হইলে জল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বাষ্পের ক্ষেত্রে এইরূপ অস্বাভাবিকতা লক্ষ্য করা যায়। বস্তুতঃক্ষে, স্ফুটনাংক তাপমাত্রার কাছাকাছি অবস্থায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের অধিকাংশই (দ্বি-তাত্ত্বিকতার অধিক) দ্বি-অণু (dimer) রূপে থাকে (পৃঃ ৬৩৮)। তাপমাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি করা হইলে বাষ্প-ঘনত্বের মান ধীরে ধীরে হ্রাস পাইয়া স্বাভাবিক মানে পৌছায় এবং তাপমাত্রা আরও অধিক বৃদ্ধি করা হইলেও এই মান মোটামুটি স্থির থাকে। এই সকল ক্ষেত্রে অনুমান করা হয় যে, বাষ্পীয় অবস্থায় পদার্থটির অণুসমূহের কিছু অংশ দ্বি-অণু বা আরও জটিল ধরণের অণু রূপে থাকে এবং এইরূপ জোট গঠনের (formation of clusters) জগুই বাষ্প-ঘনত্বের মান বৃদ্ধি পায়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এইরূপ জোটসমূহ বিভাজিত হইয়া একক অবিরোজিত অণু বিমুক্ত হয়। অতঃপর বিভিন্ন সূত্র হইতে প্রাপ্ত তথ্যাদির দ্বারাও এই সিদ্ধান্তের যৌক্তিকতা সম্পূর্ণ সমর্থিত হয়। অবস্থাবিশেষে

গ্যাসীয় পদার্থের এইরূপ সাংগঠনিক রূপান্তরকে গ্যাসীয় সংযোজন (Gaseous association) বলে।

সংযোজনের আরও কয়েকটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাইতে পারে। অ্যালুমিনিয়াম, আয়রন, বেরিলিয়াম ইত্যাদি ধাতুর ক্লোরাইড লবণসমূহ বাষ্পীয় অবস্থায় যথাক্রমে  $Al_2Cl_6$ ,  $Fe_2Cl_6$ ,  $Be_2Cl_4$ , ইত্যাদির দ্বারা আচরণ করে। কোন কোন মৌল, যথা সালফার ও কসফরাসের বাষ্প বিভিন্ন তাপমাত্রায় বিভিন্ন মাত্রার জটিল গঠনের অণু রূপে থাকে।

উদাহরণ 2. নাইট্রোজেন পারক্সাইডের ( $N_2O_4$ ) বাষ্প-ঘনত্ব 35 হইলে উহাতে  $NO_2$ -এর (i) শতকরা ওজন-পরিমাণ এবং (ii) শতকরা আয়তন-পরিমাণ গণনা কর।

(i)  $d_0 = d(1 + \alpha)$  সমীকরণটি হইতে এই ক্ষেত্রে পাওয়া যায়—

$$d_0 = \text{বাষ্প-ঘনত্বের তাত্ত্বিক মান} = \frac{1}{2}(N_2O_4) = \frac{14 \times 2 + 16 \times 4}{2} = 46 \text{ এবং}$$

$$d = \text{বাষ্প-ঘনত্বের পরীক্ষামূলক মান} = 35$$

$$\text{সুতরাং, } 46 = (1 + \alpha) \times 35 \text{ অর্থাৎ, } \alpha = 0.314$$

$$\left. \begin{array}{l} N_2O_4 \text{ অণুসমূহের যে ভগ্নাংশ পরিমাণ} \\ NO_2 \text{ অণুতে বিয়োজিত হয়} \end{array} \right\} = 0.314 \quad \left. \begin{array}{l} N_2O_4\text{-এর} \\ \text{বিয়োজনমাত্রা} \end{array} \right\} = 31.4\%$$

∴  $NO_2$ -এর শতকরা ওজন-পরিমাণ = 31.4%। স্বভাবতঃই বুঝা যায় যে, ইহাই বিয়োজন-মাত্রার মান। ইহা ওজন-পরিমাণ বিয়োজন শতাংশ, আয়তন পরিমাণ নহে (নিম্নে দ্রষ্টব্য)।

(ii) যেহেতু গ্যাসীয় আয়তন মোট মোল-সংখ্যার সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পাবে—  
 $NO_2$ -এর আয়তন  $2\alpha$ -এর সমানুপাতিক।

$$N_2O_4\text{-এর } ,, (1 - \alpha) ,, ,,$$

মোট আয়তন  $(1 - \alpha) + 2\alpha = (1 + \alpha)$ -এর সমানুপাতিক।

$$\text{সুতরাং } NO_2\text{-এর শতকরা আয়তন-পরিমাণ} = 100 \times \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = \frac{100 \times 0.628}{1.314} = 47.8\%$$

$$N_2O_4\text{-এর শতকরা আয়তন-পরিমাণ} = 100 \times \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 100 \times \frac{1 - 0.314}{1 + 0.314} = 52.2\%$$

ইহা লক্ষণীয় যে, শতকরা আয়তন-পরিমাণ শতকরা ওজন-পরিমাণ অপেক্ষা ভিন্ন, কারণ প্রথমোক্ত বাণীতি শতকরা মোল-পরিমাণের সমান, কিন্তু দ্বিতীয় বাণীতি তাহা নহে (২২৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

উদাহরণ 3. এক লিটার আয়তন একটি কোয়ার্টজ ক্লাসকে 0.891 গ্রাম আয়োডিন 1001°C তাপ দ্বারা বাষ্পীভূত করিলে উহা চাপ হয় 0.4742 বায়ুচাপ। মোট আয়োডিন অণুর কত ভগ্নাংশ মুক্ত পরমাণু হিসাবে আছে তাহা গণনা কর।

আমরা জানি  $PV = nRT$ । যেহেতু বিয়োজনের কালে মোট মোল-সংখ্যা 1 হইতে বৃদ্ধি পাইয়া

$(1 + \alpha)$  হয়, অতএব এই ক্ষেত্রে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :  $PV = (1 + \alpha)nRT$  । সমীকরণটিতে  $\alpha$  বাতীত অপর সকল রাশির মান বসাইলে আমরা পাই—

$$1 + \alpha = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{(g/M)RT} = \frac{PVM}{gRT}$$

$$= \frac{0.4742 \times 2 \times 127}{0.891 \times 0.0821 \times 1274} = 1.293$$

$\therefore \alpha = 0.293$ , অথবা  $29.3\%$

মুতরাং, নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় অ্যামোনিয় অণুব শতকরা  $29.3$  ভাগ মুক্ত গবনাত্মে ( $I_2 \rightleftharpoons 2I$ ) বিয়োজিত হইয়াছে ।

### প্রশ্নমালা

1. গ্যাস ও তরলের বাষ্প-ঘনত্ব নিরূপণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহ সংক্ষেপে বর্ণনা কর ।

2. উদাহরী তরলের আণবিক ওজন নির্ণয় করিবার ভিত্তির মেন্সার পদ্ধতিটি সবিস্তারে বর্ণনা কর ।

3. “ভাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে গ্যাসের ঘনত্ব পরিবর্তিত হয়, কিন্তু বাষ্প-ঘনত্ব স্থির অপরিবর্তিত থাকে”—এই তথ্যটি ব্যাখ্যা কর । এই তথ্যটির কোন ব্যতিক্রম আছে কি? কোন তত্ত্বের ভিত্তিতে এই সকল ব্যতিক্রম ব্যাখ্যা করা হইয়াছে ?

4. “অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প-ঘনত্বের মান অস্বাভাবিক”; অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব বলিতে কি বুঝায় ? কোন তত্ত্বের সাহায্যে এই তথ্য ব্যাখ্যা করা গিয়াছে? এই তত্ত্বের সমর্থনে পরীক্ষামূলক প্রমাণ বর্ণনা কর । অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব বিশিষ্ট আর দুইটি পদার্থের উল্লেখ কর ।

5. নিম্নলিখিত পদার্থগুলির উপর ভাপজনিভ প্রভাব বর্ণনা কর : অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড, কসফরাস পেন্টাক্লোরাইড ।

6. নিম্নলিখিত পদার্থসমূহের আণবিক ওজন কি ভাবে নির্ণয় করিবে— অ্যাসিটোন, ডিক্স বাষ্প, মার্কারি বাষ্প, অক্সিজেন, ইথার ও ক্লোরোফর্ম?

7. হাইড্রোজেন অ্যাসিডকে উত্তপ্ত করিলে উহা হাইড্রোজেন ও অ্যামোনিয়ামে বিয়োজিত হয় ( $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ ) । এই ক্ষেত্রে অস্বাভাবিক বাষ্প-ঘনত্ব পরিলক্ষিত হইবে কি না, তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর । কি কি অবস্থার বিয়োজন সত্ত্বেও বাষ্প-ঘনত্বের মাপ অস্বাভাবিক হইবে না, তাহা আলোচনা কর ।

8. হফম্যান পদ্ধতির দ্বারা ক্লোরোফর্ম বাষ্পের আণবিক ওজন নির্ণয়ের পরীক্ষার নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল : তরলের ওজন  $0.2704$  গ্রাম ; বাষ্পের আয়তন  $113$  সি. সি., বাষ্পের ভাপমাত্রা  $99.6^\circ\text{C}$ ; পরীক্ষাকালীন বায়ুমণ্ডলীয় চাপ  $747$  মি. মি.; নলে পারদস্তম্ভের উচ্চতা  $285.2$  মি. মি. । ক্লোরোফর্মের আণবিক ওজন গণনা কর ।

[120.3]

9. ডুমা পদ্ধতির দ্বারা  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বেঞ্জিনের আণবিক ওজন নির্ণয়ের পরীক্ষার নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল : বায়ুতে গোলকের ওজন  $29.1840$  গ্রাম ; বেঞ্জিনসহ আবদ্ধ গোলকের ওজন  $29.3458$  গ্রাম ;  $0.998$  ঘনত্ববিশিষ্ট জলপূর্ণ গোলকের ওজন  $114.1$  গ্রাম ; পরীক্ষাকালীন বায়ুমণ্ডলীয় চাপ  $760$  মি. মি. প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় বায়ুর ঘনত্ব  $0.001293$  গ্রাম/সি. সি. ; পরীক্ষাকালীন স্বাভাবিক তাপমাত্রা  $25^{\circ}\text{C}$ । বেঞ্জিনের আণবিক ওজন গণনা কর। [79.5]

(আভাস : বেঞ্জিনের ওজনের প্রবতাজনিত সংশোধন কর, অর্থাৎ উহার আপাত-ওজনের সহিত সমআয়তন বায়ুর ওজন যোগ কর। আলোচ্য ক্ষেত্রে এইকপ সংশোধন নগণ্য নহে, কারণ ইহার মান বেঞ্জিনের ওজনের প্রায় অর্ধেক)।

10. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে একটি পদার্থের আণবিক ওজন গণনা কর :  $0.16$  গ্রাম পরিমাণ পদার্থকে বাষ্পীভূত করা হইলে উহা  $17^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও  $764$  মি. মি. চাপে  $26.2$  সি. সি. আয়তন জলীয় বায়ু অপসারিত করে ( $17^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ  $=14$  মি. মি.)। [73.6]

11. ভিক্টর মেন্নার পদ্ধতিতে  $0.0623$  গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ  $15^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও  $750$  মি. মি. চাপে  $31.5$  সি. সি. আয়তন জলীয় বায়ু অপসারিত করে। পদার্থটির আণবিক ওজন নির্ণয় কর ( $15^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ  $12.7$  মি. মি.)। [48]

12. ভিক্টর মেন্নার পদ্ধতির প্রয়োগে নিম্নলিখিত ফলাফল পাওয়া গেল :

ব্যবহৃত তরলের ওজন  $=0.0572$  গ্রাম

অপসারিত শুষ্ক বায়ুর আয়তন  $=15.3$  সি. সি.

পরীক্ষাকালীন স্বাভাবিক তাপমাত্রা  $=23.5^{\circ}\text{C}$

বারোমিটারে পরিলক্ষিত চাপ  $=763.2$  মি. মি.

তরলটির আণবিক ওজন, এবং S.T.P.-তে উহার গ্যাসের পরম ঘনত্ব গণনা কর।

[90.6 ;  $0.00403 \text{ g/cm}^3$ ]

13.  $380^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও  $813.8$  মি. মি. চাপে বাষ্পীভূত হইলে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের ঘনত্ব হয় প্রতি লিটারে  $0.6257$  গ্রাম। উহার বিরোজন-মাত্রা গণনা কর। [70.8%]

14.  $60^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় নাইট্রোজেন পারক্সাইডের বাষ্প-ঘনত্ব  $30.21$ । উহাতে  $\text{NO}_2$  অণুর শতকরা ওজন-পরিমাণ ও শতকরা আয়তন-পরিমাণ নির্ণয় কর। [68.7% ; 52.3%]

15. বাষ্পীয় অবস্থায়  $\text{PCl}_5$  বিরোজিত হইয়া ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিন উপপন্ন হয়।  $182^{\circ}\text{C}$  ও  $220^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় গ্যাস-মিশ্রণের বাষ্প-ঘনত্ব যথাক্রমে  $73.5$  ও  $62$ ।  $182^{\circ}\text{C}$  ও  $220^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{PCl}_5$ -এর বিরোজন-মাত্রা গণনা কর ( $P=31$ )। [41.6% ; 68.0%]

16.  $21.5^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও  $783$  মি. মি. চাপে  $0.874$  গ্রাম আরোভিন  $137$

সি. সি. বায়ু অপসারিত করে। পরীক্ষাকালীন তাপমাত্রার আরোডিনের বাষ্প-ঘনত্ব ও বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর। ( $I_2 \rightleftharpoons I + I$ )। [74.8 ; 69.7%]

17. 4.5 গ্রাম  $PCl_5$ -কে সম্পূর্ণভাবে বাষ্পীভূত করা হইল এবং একক বায়ুচাপে এবং  $252^\circ C$  তাপমাত্রায় এই বাষ্পের আরতন হইল 1700 সি. সি.।  $PCl_5$ -এর বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ( $P=31$  ;  $Cl=35.5$ )। [82.4%]

18. অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজনসংক্রান্ত পরীক্ষাটি বর্ণনা কর।  $90^\circ C$  তাপমাত্রায় হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে নাইট্রোজেন পারক্সাইডের ( $N_2O_4$ ) বাষ্প-ঘনত্ব 24.8। এই তাপমাত্রায়  $N_2O_4$ -এর বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ( $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ )। [85.4%]

19. অ্যামোনিয়াম সূত্র কোন অবস্থায় সঠিকভাবে প্রযোজ্য? গ্যাসীয় ঘনত্ব পরিমাপ দ্বারা সঠিক পারমাণবিক ও আণবিক ওজন নিরূপণ পদ্ধতির উদ্ভাবন নীতি আলোচনা কর।

20. লক্ষ্য করা গেল, জাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি গ্যাসের আচরণ আদর্শ গ্যাস সমীকরণ হইতে যথেষ্ট মাত্রায় বিচ্যুত ; এইরূপ বিচ্যুতির কারণ গ্যাসীয় অণুর বিয়োজন অথবা আদর্শ গ্যাস সমীকরণের সহিত গ্যাসীয় আচরণের অসঙ্গতি উভয়ই হইতে পারে। এই বিচ্যুতির মূলগত কারণ নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে তুমি কি পরীক্ষা করিবে ?

21.  $M = \frac{dRT}{P}$  সমীকরণে  $R$  ও  $P$  যথাক্রমে ক্যালরি/ডিগ্রী ও বায়ুচাপ এককে প্রকাশ করিলে  $d$ -কে কোন এককে প্রকাশ করিতে হইবে ?

[গ্রাম-বায়ুচাপ/ক্যালরি, অর্থাৎ গ্রাম/41.5 সি. সি.]

22. বিভক্ত  $HD$  এবং  $H_2$  ও  $D_2$ -এর সম-আণবিক মিশ্রণ সনাক্ত করিতে হইলে কি পরীক্ষা করা প্রয়োজন? ( $D$  = ভারী হাইড্রোজেন, অর্থাৎ ডারটেরিয়াম)।

23. এমন কোন প্রকার গ্যাসীয় বিয়োজন কি সম্ভব যাহাতে গ্যাসটির বাষ্প-ঘনত্বের মান অস্বাভাবিক হইবে না ?

[স্থির-আরতন অবস্থায় অথবা যে সকল ক্ষেত্রে বিয়োজনের কলে অণুসংখ্যা সমান থাকে, সেই ক্ষেত্রে, যথা  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ ]

24.  $124.8^\circ$  ও  $164.8^\circ C$  তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের বাষ্প-ঘনত্ব যথাক্রমে 45.2 ও 37.1। অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পের সংযোজন-মাত্রা গণনা কর। [67% ;



## পঞ্চম অধ্যায়

গ্যাস-তরল পরিবর্তন ॥ তরল অবস্থা

### (Gas-Liquid Transition : The Liquid State)

তরল পদার্থের ধর্ম (Properties of Liquids) : নিম্নলিখিত তিনটি বিশিষ্ট ধর্ম তরল অবস্থার পরিচায়ক :—

(i) তরল প্রবাহিত হইতে সক্ষম ;

(ii) তরল মাত্রেরই উপর পৃষ্ঠতল বর্তমান ;

এবং (iii) তরল আধারের আকৃতি গ্রহণ করে, কিন্তু ইহার আয়তন সুনির্দিষ্ট থাকে। গ্যাসের ত্বার অধিকারক্ষম সম্পূর্ণ আয়তন ব্যাপিয়া ছড়াইয়া পড়ে না।

অস্ত্রান্ত প্রায় সকল ভৌত ধর্মের ক্ষেত্রেও গ্যাস ও তরলের মধ্যে লক্ষণীয় পার্থক্য বর্তমান। উদাহরণরূপ বলা যায়, সাধারণতঃ গ্যাস অপেক্ষা তরলের ঘনত্ব বহুগুণ বেশী ; তরলের ঘনত্ব গ্যাসীয় ঘনত্ব অপেক্ষা মোটামুটি প্রায় এক হাজার গুণ অধিক। সংকোচন-শীলতার (compressibility) বিচারে উভয় অবস্থার পার্থক্য আরও অধিক লক্ষণীয় এই কারণে যে, গ্যাসের তুলনায় তরলের সংকোচনশীলতা মোটামুটি দশ-সহস্রাংশ মাত্র। আর একটি বিষয়ে উভয় অবস্থার মধ্যে বিশেষ লক্ষণীয় পার্থক্য হইল উহাদের সান্দ্ৰতার (viscosity) উপরে তাপমাত্রার প্রভাব। তাপ প্রয়োগে তরল পদার্থের সান্দ্ৰতা কমে, অর্থাৎ উহা অধিকতর অবাধ-প্রবাহী হয় ; পক্ষান্তরে, গ্যাসীয় অবস্থার ক্ষেত্রে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সান্দ্ৰতা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়।

সাধারণতঃ যদিও আমরা খেয়াল করি না, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, উত্তাপ প্রয়োগে তরল পদার্থের প্রসারের মাত্রা কঠিন পদার্থের তুলনায় বহুগুণ বেশী, — উহা গ্যাসীয় প্রসারণের প্রায় সমপার্থক্যত্ব। উদাহরণরূপ বলা যায়, প্রমাণ তাপ ও তাপমাত্রায় 1 লিটার আদর্শ গ্যাসের তাপমাত্রা  $1^{\circ}\text{C}$  বৃদ্ধি করিলে উহা আয়তন বৃদ্ধি পায় 3.66 ঘন সেন্টিমিটার এবং অদ্রুপ অবস্থায় 1 লিটার পেটেন বা অ্যাসিটোনের আয়তন বৃদ্ধির পরিমাণও যথেষ্ট, প্রায় 1.5 ঘন সেন্টিমিটার।

ইহা খুবই তাৎপর্যপূর্ণ যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে কোন মূলগত পার্থক্য নাই ; কারণ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা দেখা যায় যে, ঘনীভবন ব্যতিরেকেই এক অবস্থা হইতে বীরে বীরে অলক্ষিতে অপর অবস্থায় রূপান্তর সম্ভবপর। এই বিষয়টি ‘অবস্থার ক্রমাবর্তন’ (Continuity of state) নামক পরবর্তী একটি অনুচ্ছেদে আলোচিত হইবে।

**অবস্থা ও আন্তঃ-আণবিক ভ্যান ডার ওয়াল্‌স আকর্ষণ :**

কে, ভরল অবস্থার অস্তিত্বই ইহা প্রমাণ করে যে, এই অবস্থার পদার্থের  
 পবিক আকর্ষণ যথেষ্ট প্রবল, নতুবা আণবিক গতিশক্তির প্রভাবে ভরলের  
 চতুর্দিকে ছড়াইয়া পড়িয়া উহাকে গ্যাসে পরিণত করিত। এই আন্তঃ-  
 আকর্ষণের জন্যই আদর্শ গ্যাস-সূত্র হইতে উহার বিচ্যুতি ঘটে এবং  
 য ঘনীভবন প্রক্রিয়ার পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থা হইতে ভরল অবস্থার রূপান্তর  
 অবস্থ এইরূপ আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বলের মান সম্পর্কে বিশেষ কিছু  
 অন্বেষণ জানা যায় নাই। বিজ্ঞানী ভ্যান ডার ওয়াল্‌স ( Van der  
 Waals ) তাঁহার বিখ্যাত অবস্থাবোধক সমীকরণে এইরূপ আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-  
 বলের ~~সর্বজনীন~~ অস্তিত্বের ধারণা সর্বপ্রথম প্রবর্তন করেন এবং তাঁহার নামানুসারে  
 এইরূপ বলের নামকরণ করা হইয়াছে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স বল (Van der  
 Waals Force) । অণুসমূহ নিস্তড়িৎ ( অসমাবর্তক, non-polar ) হওয়া সত্ত্বেও  
 উহাদের মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ কিভাবে ঘটে আধুনিক কোয়ান্টাম তত্ত্বে তাহা  
 সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা গিয়াছে। কোয়ান্টাম বলবিত্ত হ্রাসবৃদ্ধির ( Quantum  
 mechanical fluctuations ) ফলে অণুসমূহের মধ্যে একটি তাৎক্ষণিক  
 ( instantaneous ) চৌম্বক-ক্ষেত্র সৃষ্টি হয় এবং এই চৌম্বক-ক্ষেত্রগুলির মধ্যে  
 পারস্পরিক তড়িৎ-চুম্বকীয় ক্রিয়ার ( electromagnetic interaction ) প্রভাবেই  
 ভ্যান ডার ওয়াল্‌স বলের উৎপত্তি ঘটে।

**ভরলের অন্তর্বর্তী গঠন :** যেহেতু পদার্থের ভরল অবস্থা একটি মধ্যবর্তী  
 পর্যায়, সুতরাং আশা করা যাইতে পারে যে, ভরলের আণবিক  
 মানচিত্র কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থার অন্তর্বর্তী হইবে। যেহেতু আদর্শ  
 গ্যাসের অণুসমূহ সম্পূর্ণ বিশৃঙ্খলভাবে, এবং আদর্শ কঠিন পদার্থের অণুগুলি  
 পুরাপুরি সুশৃঙ্খলভাবে ( অর্থাৎ শূন্য এনট্রপি, zero entropy ) সজ্জিত  
 থাকে, অতএব এই দুই অবস্থার মধ্যবর্তী ভরল অবস্থার সংগঠনে আণবিক শৃঙ্খলা ও  
 বিশৃঙ্খলা উভয়েরই যথোপযুক্ত সংমিশ্রণ থাকাই স্বাভাবিক। বস্তুতঃপক্ষে বিভিন্ন  
 সূত্র হইতে সংগৃহীত তথ্যাদি হইতে প্রমাণিত হয় যে, খুব সামান্য মাত্রার হইলেও  
 ভরল পদার্থের সংগঠনে আণবিক শৃঙ্খলা অতি অবশ্যই বর্তমান ; বস্তুতঃ ভরল  
 পদার্থের ধর্ম লক্ষ্য করিলে যেন মনে হয় যে, কঠিন অবস্থার স্মৃতি ভরল অবস্থাতেও  
 অন্ততঃ কিছু মাত্রার বজায় থাকে। এই জন্যই আজকাল ভরল পদার্থকে অসংখ্য  
 ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র শৃঙ্খল টুকরার বিশৃঙ্খল সমাবেশ মনে করা হয়।

যাহা হউক, যদিও কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থা সম্বন্ধে গভীর তাত্ত্বিক জ্ঞান বর্তমান,

তবুও কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থার তুলনার তরল অবস্থার কোন সত্যোপলব্ধি  
মতেল খাড়া করিতে বৈজ্ঞানিকগণ এ পর্যন্ত সক্ষম হন নাই। এই উদ্ভিতির বা  
একটি সহজ তথ্যের দ্বারা নিশ্চিতভাবে বোঝা যায়। কঠিন ও গ্যাসের আ  
ভালের তাত্ত্বিক ব্যাখ্যা ভালভাবে করা যায়, কিন্তু তরলের আণেপিক  
বিষয়টিকে কোন তত্ত্বের দ্বারাই ভালভাবে প্রতিষ্ঠিত করা যায় না।  
তরল অবস্থা সম্বন্ধে আমাদের আলোচনা তাত্ত্বিক স্তরে না হইয়া শুধুমাত্র  
ভৌতধর্মগণ্যকার বর্ণনা-মূলক স্তরেই নিবদ্ধ থাকিবে, যাহা এই অধ্যায়ের  
অংশে ও সপ্তম অধ্যায়ে করা হইয়াছে।

**অবস্থার ক্রমাবর্তন : অ্যান্ড্রুজের পরীক্ষা (Continuity of State :  
Andrews' Experiments)** 1861 হইতে 1870 খ্রীষ্টাব্দ, এই দশকে বিজ্ঞানী  
অ্যান্ড্রুজ (Andrews) বিভিন্ন তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাসের উপরে  
ক্রম-বর্ধমান চাপের প্রভাব সম্পর্কে বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষা করেন। তাঁহার এই  
গবেষণার ফলাফল 18নং চিত্রে গ্রাফের আকারে প্রদর্শিত হইল; ইহাতে চাপ  
পরিবর্তনের সঙ্গে গ্যাসের আয়তন পরিবর্তনের প্রকৃতি রেখাঙ্কিত করা হইয়াছে।  
প্রতিটি রেখা কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গ্যাসীয় চাপ ও আয়তনের পারস্পরিক  
সম্পর্কের পরিচয় দেয় বলিয়া উহাদের সমতাপীয় রেখা (isothermal curves)

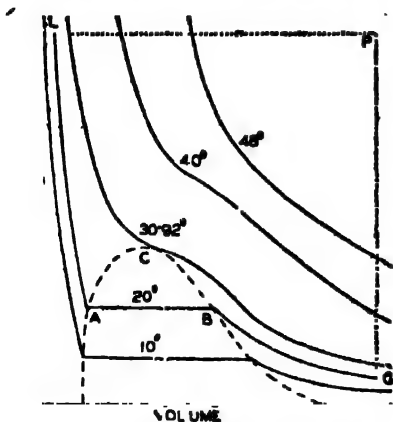


Fig. 18—কার্বন-ডাইঅক্সাইডের অ্যান্ড্রুজ-  
সমতাপীয় রেখা

বলা হয়। GBAL সমতাপীয় রেখাটি  
20°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ ও আয়তনের সম্পর্ক  
প্রকাশ করিতেছে। এই রেখাটি  
হইতে স্পষ্টই বুঝা যায় যে, চাপ বৃদ্ধি  
করিলে গ্যাসীয় আয়তন ক্রমশঃ হ্রাস  
পায়। B বিন্দুতে গ্যাসটি ঘনীভূত  
হইয়া তরলে রূপান্তরিত হইতে শুরু  
করে এবং যেহেতু কোন স্থির তাপ-  
মাত্রায় সম্পৃক্ত বাষ্পের সংস্পর্শে রুদ্ধ  
তরলের বাষ্প-চাপ সর্বদা সুনির্দিষ্ট এবং  
কোন থাকে, অতএব B হইতে A বিন্দু  
পর্যন্ত রেখাটি সমান্তরালভাবে অগ্রসর

হয়, যতক্ষণ না A বিন্দুতে পৌঁছিয়া গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইড পুরাপুরিভাবে তরলে  
রূপান্তরিত হয়। সুতরাং, B বিন্দুটি 20°C তাপমাত্রায় কার্বন ডাই-অক্সাইডের

সম্পৃক্ত বাষ্পীয় অবস্থা নির্দেশ করে এবং A বিন্দুটি উহার পুরাপুরি তরল অবস্থার পরিচয় দেয়। A ও B-এর মধ্যবর্তী যে-কোন বিন্দু সম্পৃক্ত চাপ অবস্থার তরল ও বাষ্পের মিশ্র অবস্থা সূচিত করে। B ও A বিন্দুতে আরতন পৃথক, কিন্তু চাপ সমান; কারণ, কোন স্থির তাপমাত্রায় ঘনীভবনকালে বাষ্প-চাপ পরিবর্তিত হয় না, অর্থাৎ স্থির তাপমাত্রায় সম্পৃক্ত বাষ্পের চাপ অপরিবর্তনীয় ধ্রুবক মানে থাকে এবং উহা তরলের পরিমাণের উপর নির্ভর করে না। বস্তুতঃ শৃঙ্খলিত রেখা দ্বারা সীমিত গম্বুজাকৃতি ক্ষেত্রটির (dome-shaped) প্রত্যেক বিন্দুই তরল ও গ্যাসের সহাবস্থান সূচিত করে।

A হইতে L পর্যন্ত রেখাটি তরল  $\text{CO}_2$ -এর উপরে ক্রমবর্ধমান চাপের প্রভাবে প্রকাশ করে; গ্যাস অপেক্ষা তরল অনেক কম সংকোচনশীল বলিয়া সমতাপীয় রেখার এই অংশটি অত্যন্ত খাড়া প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। সুতরাং, AB অংশটিকে  $20^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় গ্যাসীয় ও তরল কার্বন ডাই-অক্সাইডের সমতাপীয় রেখাংশ দুইটির মধ্যবর্তী যোগসূত্র মনে করা যাইতে পারে। লক্ষ্য করা যার যে, বিভিন্ন তাপমাত্রানুযায়ী অঙ্কিত বিভিন্ন সমতাপীয় রেখার সমান্তরাল অংশের প্রান্তবিন্দুগুলি (অর্থাৎ, A ও B) পরস্পর যুক্ত করিলে সংযোজক বক্র-রেখাটি সংকট তাপমাত্রার কাছাকাছি অবস্থার উপস্থিতকার হইয়া থাকে, বাহার শীর্ষবিন্দু C অবস্থাই সংকট-বিন্দুর সহিত অভিন্ন হইবে।

সংকট তাপমাত্রা (Critical Temperature) : তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সমান্তরাল অংশ AB-এর পরিসর ক্রমশঃ সংকুচিত হয় এবং অবশেষে  $31^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ইহার অন্তিম সম্পূর্ণ লোপ পায় ও সমতাপীয় রেখাটি অতি সামান্য বক্রতা-প্রাপ্ত হয় (C, বক্র-বিন্দু, inflexion point)।  $31^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার উর্ধ্বে সমান্তরাল অংশ AB-এর কোন অস্তিত্বই লক্ষিত হয় না এবং এই অবস্থার বাহ্যিক চাপ বহুই বৃদ্ধি করা হউক না কেন, গ্যাসটি কিছুতেই তরলে রূপান্তরিত হয় না, অর্থাৎ উহা সনাক্ত-করণ যোগ্য পৃথক কোন তরল দশা (phase) প্রাপ্ত হয় না। এই অবস্থার সমতাপীয় রেখাগুলির আকৃতি আরতক্ষেত্রিক পরাবৃত্ত (rectangular hyperbola) ধরনের হইয়া থাকে এবং উহাদের ক্ষেত্রে বরেল সূত্রটি মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হয়। AB-এর দ্বারা সমান্তরাল অংশের অস্তিত্ব বেহেতু ঘনীভবন ক্রিয়া সূচিত করে, অন্তঃস্পর্শকতাই বুঝায় যে, প্রত্যেক গ্যাসেরই এমন একটি সূ-নির্দিষ্ট তাপমাত্রা থাকে ( $\text{CO}_2$ -এর ক্ষেত্রে  $31^\circ\text{C}$ ), বাহার উর্ধ্বে গ্যাসটির উপরে যত অধিক পরিমাণ বাহ্যিক চাপই প্রয়োগ করা হউক না কেন, কিছুতেই উহা তরলীভূত হয় না; এই তাপমাত্রাকে গ্যাসের সংকট তাপমাত্রা (Critical temperature) বলা হয়।

গভীর ভেদে দৃষ্টিভঙ্গীতে বলা যাইতে পারে যে, সংকট তাপমাত্রা হইল এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা বাহার উর্দ্ধে অণুসমূহের গতিশক্তির মান এত অধিক হয় যে, চাপ প্রয়োগে অণুসমূহকে যতই ঘন-সন্নিবিষ্ট করা যাউক না কেন, গ্যাসটিকে তরলীকরণের পক্ষে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-বল যথোপযুক্ত প্রবল হয় না।

সংকট তাপমাত্রার নিম্নে গ্যাসকে সাধারণতঃ বাষ্প (vapour) বলিয়া উল্লেখ করা হয়। সংকট তাপমাত্রার কোন গ্যাসকে তরল করিতে সর্বনিম্ন যে চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন হয়, তাহাকে বলে গ্যাসটির সংকট চাপ (Critical pressure) এবং সংকট চাপ ও তাপমাত্রার 1 গ্রাম-অণু (অর্থাৎ, 1 মোল) পরিমাণ গ্যাসেব আয়তনকে বলা হয় সংকট আয়তন (Critical volume) (৭৬ পৃষ্ঠার বিভিন্ন গ্যাসের সংকট মানের তালিকা দ্রষ্টব্য)।

অবস্থার ক্রমাবর্তন (Continuity of State): অ্যাণ্ড্রুজের পরীক্ষার ফলাফল হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যে মূলতঃ বিশেষ কোন পার্থক্য নাই। পূর্বোল্লিখিত গমতাপীয়-রেখাগুলির প্রকৃতি বিচার করিলে দেখা যায়, অতি উচ্চ চাপপিন্ডি গ্যাসের ভৌত ধর্ম গ্যাস অপেক্ষা তরলের সহিত অধিকতর সাদৃশ্যপূর্ণ; এমন কি, ঘনীভবন ক্রিয়া ব্যতিরেকেই প্রকৃত গ্যাসীয় অবস্থা হইতে প্রকৃত তরল অবস্থার রূপান্তর সম্ভবপর। 18নং চিত্র হইতে বুঝা যায়, BG রেখার উপরে যে-কোন বিন্দু (অর্থাৎ, প্রকৃত গ্যাসীয় অবস্থা) হইতে AL রেখার উপরে যে-কোন বিন্দুর (অর্থাৎ, প্রকৃত তরল অবস্থা) সংযোগকারী অসংখ্য পথ আছে, এবং যদি কোন নির্দিষ্ট পথ অংশাঙ্কিত পরাবৃত্তীয় রেখা দ্বারা আবদ্ধ অঞ্চলটিকে অতিক্রম না করে,—যাহা তরল ও গ্যাসের সংমিশ্রণের নির্দেশক—তাহা হইলে ঐ পথের কোথাও পদার্থটির ভৌত অবস্থার সহসা কোনরূপ রূপান্তর ঘটবে না, যদিও উহা প্রাথমিক গ্যাসীয় অবস্থা হইতে অবশেষে তরল অবস্থায় উপনীত হইবে। আরও সুনির্দিষ্টভাবে এইরূপ বলা যাইতে পারে : ধরা যাউক, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার কিছু পরিমাণ গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবস্থা G বিন্দু দ্বারা সূচিত হইতেছে; এখন গ্যাসটিকে স্থির-আয়তনে রাখিয়া যদি GP রেখা বরাবর ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করিয়া P বিন্দুতে উপনীত করা হয় (যাহার তাপমাত্রা  $31^{\circ}\text{C}$ -এর অধিক এবং চাপ L বিন্দুর চাপের সমান) এবং অতঃপর যদি উহাকে ধীরে ধীরে স্থিরচাপে শীতল করা হয়, তাহা হইলে L বিন্দু দ্বারা সূচিত অবস্থায় তরল কার্বন ডাইঅক্সাইড পাওয়া যাইবে। কিন্তু এই পদ্ধতি অনুসরণকালে বেহেতু কখনই অংশাঙ্কিত পরাবৃত্তীয় অঞ্চলটিকে অতিক্রম করা

হয় নাই, অতএব কোন মুহূর্তেই গ্যাস ও ভরলের সহাবস্থান লক্ষিত হইবে না । এইরূপ ক্ষেত্রে ঠিক কোন মুহূর্তে গ্যাসটি ভরলীভূত হইয়াছে তাহা সঠিকভাবে সনাক্ত করা অসম্ভব । ( অবশ্য তত্ত্বীয় বিচারে সংকট সমতাপীয় রেখাকে ( $C, 30.92^{\circ}C$ ; Fig. 18 ) সীমারেখা বলা চলে, এবং ইহার ডাহিনে গ্যাস ও বায়ে ভরল মনে করা সুবিধাজনক । )

পদার্থের এইরূপ পর্যায়ক্রমিক রূপান্তর ক্রিয়া উহার গ্যাসীয় অবস্থা হইতে ভরল অবস্থার আকস্মিক রূপান্তরের সম্পূর্ণ বিপরীত এবং এইজন্যই এইরূপ রূপান্তরকে ‘অবস্থার ক্রমাবর্তন’ (Continuity of State) এই আখ্যা দেওয়া হয় ।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের আলোকে সংকট অবস্থা (Critical phenomena in the light of van der Waals Equation) : সংকট-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থার কার্বন ডাইঅক্সাইডের দ্বার সকল গ্যাসের সমতাপীয় রেখার বৈশিষ্ট্য ভ্যান ডার ওয়াল্‌স

সমীকরণের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায় । ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণে  $a$  ও  $b$  ধ্রুবকদ্বয়ের উপযুক্ত মান বসাইয়া বিভিন্ন তাপমাত্রার চাপ ও আয়তনের যে মান পাওয়া যায়, তাহার ভিত্তিতে প্রস্তুত কার্বন ডাই-অক্সাইডের সমতাপীয় রেখাগুলি 19 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে ; এই রেখাগুলিকে অনেক সময় P,V-সমতলে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমতাপীয় রেখা বলা হয় । লক্ষ্য করা যায় যে, ঘনীভবন অঞ্চলের S আকৃতি-বিশিষ্ট অংশটুকু ব্যতীত অন্যান্য

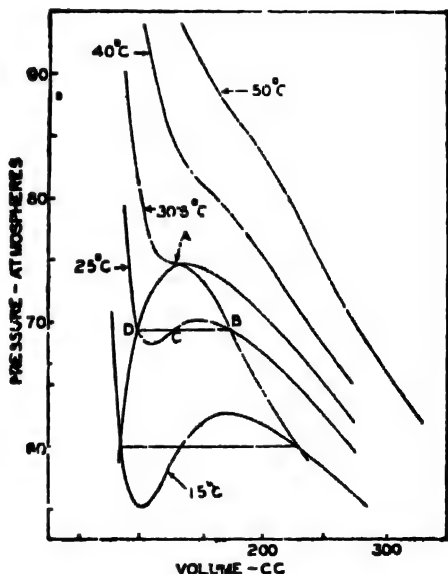


Fig 19—ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণ অনুসারে  $CO_2$ -এর সমতাপীয় রেখা

স্থানে তত্ত্বীয় রেখার সহিত পরীক্ষামূলক রেখার অতি ঘনিষ্ঠ সামঞ্জস্য রহিয়াছে । অবশ্য বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা এই S আকৃতিবিশিষ্ট অংশের অস্তিত্ব খুঁজিয়া পাওয়া সম্ভব নহে, কারণ এই অংশের মধ্যস্থানটি পদার্থের এমন একটি কল্পিত অবস্থাকে নির্দেশ করে যাহা চাপ বৃদ্ধির কালে আয়তনে প্রসারিত হয় ; এরূপ

হওয়া বাস্তবক্ষেত্রে অসম্ভব এবং বাস্তবক্ষেত্রে আমরা এমন একটি আনুভূমিক রেখা পাই যাহা S আকৃতির অংশটিকে সমান ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট দুইটি বর্তনীতে বিভক্ত করে।

ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণের পদগুলিকে ( terms ) উপযুক্তরূপে সম্প্রসারিত করিবার পর V-এর ক্রম-নির্যাভিমুখী ঘাত অনুযায়ী সাজাইলে নিম্নে প্রদত্ত ত্রিঘাত সমীকরণটি ( cubic equation ) পাওয়া যায় :

$$V^3 - \left[ b + \frac{RT}{P} \right] V^2 + \left[ \frac{a}{P} \right] V - \left[ \frac{ab}{P} \right] = 0 \quad \dots (5.1)$$

ত্রিঘাত সমীকরণের তিন অনুযায়ী বুঝা যায় যে, এই সমীকরণটিতে V-এর তিনটি বীজ-ই ( roots ) বাস্তব হইবে, অথবা একটি বীজ বাস্তব ও অপর দুইটি কাল্পনিক হইতে হইবে। বাস্তবের সহিত এই তথ্য সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ, কারণ যে কোন আনুভূমিক রেখা ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমতাপীয় রেখাকে কোন একটি মাত্র বিন্দুতে, অথবা যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় তিনটি বিন্দুতে ছেদ করে। তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে এই তিনটি বিন্দু ক্রমশঃ পরস্পরের নিকটবর্তী হয় এবং অবশেষে সংকট তাপমাত্রায় উহার একই বিন্দুতে মিলিত হয়। বীজগাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে, সংকট আয়তনকে  $V_0$  ধরা হইলে  $(V - V_0)^3 = 0$  হইবে, কারণ একমাত্র এই ত্রিঘাত সমীকরণেরই তিনটি বীজ ধনাত্মক, বাস্তব ও পরস্পর সমান। এই সমীকরণটিকে সম্প্রসারিত করিলে আমরা পাই :

$$V^3 - (3V_0) V^2 + 3(V_0)^2 V - (V_0)^3 = 0 \quad \dots \dots (5.2)$$

যেহেতু সংকট অবস্থার এই সমীকরণটি 5.1 নং সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ অভিন্ন, অতএব প্রচলিত বীজগাণিতিক পদ্ধতি অনুযায়ী অনুরূপ পদগুলির সহগসমূহকে পরস্পর সমীকৃত করিলে আমরা পাই—

$$3V_0 = b + \frac{RT_0}{P_0} \quad \dots \dots \dots (5.3)$$

$$3V_0^2 = \frac{a}{P_0} \quad \dots \dots \dots (5.4)$$

$$\text{এবং, } V_0^3 = \frac{ab}{P_0} \quad \dots \dots \dots (5.5)$$

এই সমীকরণগুলিতে c সূচক দ্বারা সংকট মান নির্দেশ করা হইয়াছে।

5.4 ও 5.5 নং সমীকরণ দুইটিকে কিছুটা ভিন্নরূপে সাজাইলে আমরা পাই—

$$a = 3 V_0^2 P_0, \text{ এবং, } b = \frac{1}{3} V_0 \quad \dots \dots \dots (5.6)$$

যেহেতু বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা গ্যাসের  $V_0$ -র মান উহার  $P_0$  ও  $T_0$ -র মানের

ভাপের ডেমন সঠিকভাবে জানা যায় না, অতএব  $a$  ও  $b$ -কে  $P_c$  ও  $T_c$ -র আপেক্ষিক প্রকাশ করাই সর্বাধিক সুকৃতিসম্মত। 5.3 নং সমীকরণের সাহায্যে  $V_c$ -কে অপনয়ন (elimination) করিলে আমরা পাই—

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \text{ এবং, } b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \dots \quad \dots \quad (5.7)$$

সংকট চাপ ও তাপমাত্রার মান জানা থাকিলে এই সমীকরণগুলির সাহায্যে গণনা করিয়া  $a$  ও  $b$ -এর মান নির্ধারণ করা যাইতে পারে, অথবা বিপরীতভাবে  $a$  ও  $b$ -এর জ্ঞাত মানের ভিত্তিতে সংকট চাপ ও তাপমাত্রার মান নির্ণয় করাও সম্ভবপর। উপরন্তু, 5.3, 5.4 ও 5.5 নং সমীকরণ তিনটি হইতে  $a$  ও  $b$ -কে অপনয়ন করিলে আমরা নিম্নলিখিত সমীকরণটি পাই :

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_c V_c}{T_c} \text{ অথবা, } \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} \quad \dots \quad \dots \quad (5.8)$$

এই সমীকরণটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই  $P_c V_c / T_c$  অনুপাতটির একই ধ্রুবক মান ( $\frac{8}{3}R$ ) হইবে। প্রকৃতপক্ষে অবশ্য বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে এই অনুপাতের মান বিভিন্ন হইতে দেখা যায়।  $RT_c / P_c V_c$ -এর তাত্ত্বিক মান হওয়া উচিত 2.67 ; কিন্তু অধিকাংশ গ্যাস ও তরলের ক্ষেত্রে উহার মান সাধারণতঃ 3 হইতে 4-এর মধ্যবর্তী হইতে দেখা যায় (৭৮ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)। তথাপি ইহা নিশ্চিতভাবে অতি সম্ভোষজনক যে, বিভিন্ন পদার্থের সংকট ধ্রুবকের মান যথেষ্ট বিভিন্ন হইলেও  $RT_c / P_c V_c$ -এর পরীক্ষামূলক মানের সহিত ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের ভিত্তিতে লব্ধ তাত্ত্বিক মানের অতি ঘনিষ্ঠ সামঞ্জস্য রহিয়াছে। প্রকৃতপক্ষে, সংকট ধ্রুবকসমূহ উপরোক্ত সকল তাত্ত্বিক সমীকরণগুলিই কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য এবং পরীক্ষামূলক তথ্যাদির সহিত সম্পূর্ণরূপে মাত্রিক সঙ্গতি বিধানের পক্ষে যথেষ্ট নহে। এইরূপ ব্যতিক্রমের মূল কারণ অবশ্য ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের অসম্পূর্ণতা।

অনুরূপ অবস্থার সূত্র (The Principle of Corresponding States) : অনুরূপ অবস্থার সূত্রটি একটি সার্বজনীন সূত্র, এবং কোন নির্দিষ্ট গ্যাস ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ অনুসরণ করুক বা না করুক, সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই উহা প্রায় সঠিকভাবে খাটে। সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :—যদি দুইটি গ্যাসকে উহাদের নিজ নিজ সংকট চাপ ও তাপমাত্রা হইতে সমান আনুপাতিক দূরে রাখা হয় (অর্থাৎ, গ্যাস দুইটির  $P/P_c$  ও  $T/T_c$ -এর মান সমান হয়), তাহা হইলে উহাদের আয়তনও নিজ নিজ সংকট আয়তনের সমান ভগ্নাংশ হইবে (অর্থাৎ উভয় গ্যাসের  $V/V_c$ -র মান সমান)। এই সূত্রটির প্রয়োজ্যতা পূর্বে আলোচিত একটি তথ্যের



ভিত্তিতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে ; ৩৮ পৃষ্ঠার উল্লিখিত হইয়াছে যে,  $T/T_c$ -র একই মানের জন্য সকল গ্যাসেরই সংকোচনশীলতা-গুণিতক,  $z$  ( $=PV/nRT$ ) ও  $P/P_c$ -র পারস্পরিক সম্পর্কের গ্রাফ সম্পূর্ণ অভিন্ন হয়। ভ্যান ডার ওয়াল্‌স গ্যাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ অবস্থার সূত্রটি নিম্নলিখিত ভাবে প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। ৫.৭ ও ৫.৮ নং সমীকরণ হইতে প্রাপ্ত  $a$  ও  $b$ -এর মানসমূহ ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

$$\left[ P + \frac{3V_c^2 P_c}{V^2} \right] \left[ V - \frac{V_c}{3} \right] = \frac{8}{3} \frac{P_c V_c T}{T_c}$$

বামপক্ষের প্রথম ও দ্বিতীয় উৎপাদককে যথাক্রমে  $P_r$  ও  $V_r$  দ্বারা এবং দক্ষিণপক্ষকে  $P_c V_c$  দ্বারা ভাগ করিয়া সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে—

$$\left[ \frac{P}{P_c} + \frac{3V_c^2}{V^2} \right] \left[ \frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \left[ P_r + \frac{3}{V_r^2} \right] \left[ V_r - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} T, \quad \dots \dots (5.9)$$

এই সমীকরণে  $P_r = \frac{P}{P_c}$ ,  $V_r = \frac{V}{V_c}$  ও  $T_r = \frac{T}{T_c}$ , অর্থাৎ  $r$  সূচকটি দ্বারা সংকট মানের আপেক্ষিক প্রাপ্ত মান বুঝায়। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $P_r$ ,  $V_r$  ও  $T_r$  রাশি তিনটি মাত্রাবিহীন (dimensionless), এবং সমীকরণটির আকার ভ্যান ডার ওয়াল্‌স সমীকরণের অনুরূপ। তিনটি ধ্রুবকযুক্ত যে কোন সমীকরণের ক্ষেত্রেই এই ধরনের রূপান্তর সম্ভবপর।

এই সমীকরণটিকে অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ (equation of corresponding state) বা অবনমিত অবস্থা-ঘটিত সমীকরণ (reduced equation of state) বলা হয়। সর্বাধিক লক্ষণীয় বিষয় হইল, এই সমীকরণটিতে এমন কোন ধ্রুবক নাই বাহা কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের বৈশিষ্ট্যসূচক। এই জন্যই সকল গ্যাস ও তরলের ক্ষেত্রেই সমীকরণটি সমভাবে প্রযোজ্য। এই সমীকরণটির বাস্তব তাৎপর্য এই যে, যদি দুইটি বিভিন্ন গ্যাসকে উহাদের নিজ নিজ সংকট চাপ ও তাপমাত্রা হইতে সমান দূরে রাখা হয়, তাহা হইলে উহাদের আয়তনও নিজ নিজ সংকট আয়তনের সমান ভগ্নাংশ হইবে। অতঃপর বলা যায়, নিজ নিজ সংকট মানের আপেক্ষিক বিচার করিলে সকল বাস্তব গ্যাসের  $P$ - $V$ - $T$  আচরণের মধ্যে যথেষ্ট সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায়। অবশ্য অবনমিত অবস্থাঘটিত সমীকরণটি বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য।

### সংকট দ্রবক নিরূপণ (Determination of Critical Constants) :

বিজ্ঞানী অ্যান্ড্রুজ কর্কক সংকট তাপমাত্রা ( অর্থাৎ, যে তাপমাত্রার উর্ধ্বে কোন চাপ প্রয়োগেই গ্যাসকে তরল করা সম্ভব নহে ) সম্পর্কিত ধারণা প্রতিষ্ঠিত হইবার পর গ্যাসের সংকট মানের গুরুত্ব অনুভূত হয় এবং বিভিন্ন গ্যাসের সংকট মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণীত হয় (৭৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)। পদার্থের সংকট অবস্থাকালীন আচরণ কেনিয়ার স্য ল্য ত্যুর (Cagniard de la Tour) কর্তৃক উদ্ভাবিত যন্ত্রের (20 নং চিত্র) সাহায্যে প্রত্যক্ষভাবে পর্যবেক্ষণ করা সম্ভব হইরাছে। ইহার চাক্ষুষ অভিজ্ঞতা অত্যন্ত আকর্ষণীয় ও কৌতূহলজনক। তাপমাত্রা ধীরে ধীরে বৃদ্ধি করিয়া সংকট তাপমাত্রায় পৌঁছানোর সঙ্গে সঙ্গে গ্যাস ও তরলের বিভেদ-ভলটি সহসা অন্তর্হিত হয় এবং তরল ও বাষ্পের একটি সমসত্ত্ব মিশ্রণ উৎপন্ন হয়। পক্ষান্তরে, শীতলীকরণ-কালে উহা পুনরায় দুইটি দশায় পৃথক হইয়া পড়ে। এইভাবে T ও P-এর মান সম্পর্কে একটা মোটামুটি ধারণা করা যাইতে পারে। বিভেদভলটি অন্তর্হিত হইবার ঠিক পূর্ব-মুহূর্তে একটি অদ্ভুত কৌতূহলজনক ঘটনা ঘটে ; তরল ও বাষ্পের সমসত্ত্ব মিশ্রণটি হইতে একপ্রকার সুদৃশ্য আভা বিকীরিত হইতে দেখা যায়। ইহাকে সংকট আভা (Critical opalescence) বলে।

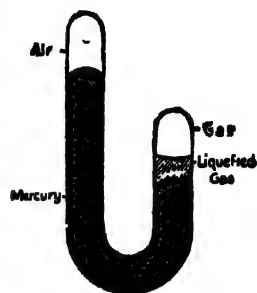


Fig. 20—সংকট অবস্থা

সংকট তাপমাত্রায় গ্যাস ও তরলের বিভেদভলটি অন্তর্হিত হইবার মূল কারণ হইল, তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তরলের ঘনত্ব ক্রমশঃ হ্রাস পায় এবং তরলের উপরিস্থিত বাষ্পের ঘনত্ব ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে ; অবশেষে সংকট তাপমাত্রায় পৌঁছিয়া উভয়ের ঘনত্ব সমান হইবার ফলে উহাদের বৈশিষ্ট্য ও পারস্পরিক পার্থক্য সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয় (21 নং চিত্র)। বস্তুতঃপক্ষে, সংকট তাপমাত্রায় উভয় অবস্থার কেবল ঘনত্ব নহে, বাষ্পীয় ভৌত-ধর্মাদি সর্বাংশে একই হইয়া পড়ে।

সংকট ঘনত্ব নিরূপণ (Determination of Critical Density) : উল্লিখিত যন্ত্রটি সংকট ঘনত্ব নিরূপণের পক্ষে ভেদন সহায়ক নহে। বস্তুতঃপক্ষে, কোন সরাসরি প্রত্যক্ষ পদ্ধতিতে সংকট ঘনত্ব নিরূপণ করিলে উহা কখনই নির্ভুল হয় না, অনেক ক্রটিবিচ্যুতি থাকিয়া যায়। এই কারণে সাধারণতঃ কেইলীটেট ও ম্যাথিয়ার্স পদ্ধতি (Caillietet and Mathias Method) নামে এক প্রকার গ্রাফ-ভিত্তিক পদ্ধতি (graphical method) অনুসরণ করা হয়।

উল্লিখিত বিজ্ঞানীঘর নিম্নক অনুমানভিত্তিক এইরূপ একটি সূত্র প্রস্তাব করেন

যে, যে-কোন তরল ও উহার সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্বের গড় মান তাপমাত্রার সহিত

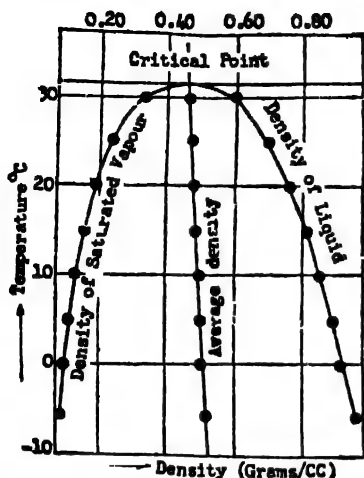


Fig. 21—সংকট ঘনত্ব নিরূপণ (কেইলোট্টেট ও ম্যাথিয়ার্স পদ্ধতি)

সংশ্লিষ্ট করা হইলে উহা আবদ্ধ রেখাটিকে যে বিন্দুতে ছেদ করে তাহাই সংকট বিন্দু, এবং এই নির্দিষ্ট বিন্দুটি ঘনত্বের যে মান নির্দেশ করে তাহাই সংকট ঘনত্ব। সংকট ঘনত্বের অন্তোনাক (reciprocal) মানকে প্রতি গ্রামের সংকট আন্তরতন বলা হয়।

কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ পদার্থের মোলার সংকট আন্তরতনসহ অন্যান্য সংকট ধ্রুবক-সমূহের মান পরবর্তী তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

#### সংকট ধ্রুবক

পদার্থ	$T_c$ , °K°	$P_c$ , বায়ুচাপ	$V_c$ , ঘন সেণ্টিমিটার	$RT_c/P_c V_c$
হিলিয়াম ...	5.2	2.25	61.5	3.08
হাইড্রোজেন ...	33.2	12.8	69.7	3.05
আর্গন ...	150.7	48.0	77.1	3.35
নাইট্রোজেন ..	126	33.5	90.0	3.42
অক্সিজেন ...	154.3	49.7	74.4	3.42
কার্বন ডাইঅক্সাইড ...	304.2	72.8	94.2	3.64
অ্যামোনিয়া ...	405.5	112.2	72.0	4.12
বেঞ্জিন ..	561	48.0	256.0	3.75
অ্যাসেটিক অ্যাসিড ...	594.7	47.7	171.2	4.99
অ্যালিটোনাইটাইল ...	547.8	57.1	173.1	5.45
জল ( $H_2O$ ) ...	647	218	57	4.29
শরকারি (Hg) ...	1900	3550	40	1.09

\* লক্ষ্যীয় যে, °K-এর অর্থ ডিগ্রী কেলভিন এবং ইহা চরম ক্ষেত্রে তাপমাত্রাই অপর একটি নাম।

পদার্থের তিনটি ভৌত অবস্থা ॥ এই ধারণার অসম্পূর্ণতা : ( Three States of Matter : Inadequacy of this concept ) : প্রকৃতি অনেক সময় সজ্জিবিহীন আচরণ করে মনে হয় ; মানুষের তৈরারী কৃত্রিম নিয়মকানূনের আওতার বাহিরেও বহু ঘটনা ঘটিয়া থাকে । আমরা সাধারণতঃ মনে করি যে, যে কোন পদার্থকেই কঠিন বা তরল বা গ্যাসীয় যে কোন একটি সুনির্দিষ্ট অবস্থায় থাকিতে হইবে । কিন্তু অতি নিম্ন তাপমাত্রার ( প্রায়  $-271^{\circ}\text{C}$ , অর্থাৎ  $2.1^{\circ}\text{K}$ -এর নীচে ) হিলিয়ামের অবস্থা এই ধরাবাঁধা হকের ব্যতিক্রম । এই তাপমাত্রায় হিলিয়ামের সালত্তা সাধারণ গ্যাসীয় সালত্তা অপেক্ষা অনেক কম হইয়া থাকে ; তরলের স্থায় উহা পাত্রেই সর্বত্র ছড়াইয়া পড়ে, এমন কি, পাত্রেই পার্শ্বতল বাহিয়া উপরে উঠিয়া বাহিরে চলিয়া আসিতেও পারে । উপরন্তু, অনেক ষাটু অপেক্ষাও উহা উৎকৃষ্টতর তাপ পরিবাহী হয় । হিলিয়ামের এইরূপ অত্যাস্চর্য্য অবস্থাকে বলা হয় হিলিয়াম II ( Helium II ) । অবস্থাগত সাধারণ ধারণার ব্যতিক্রমস্বরূপ আরেকটি ঘটনার উল্লেখ করা যাইতে পারে । কোন কোন পদার্থের ক্ষেত্রে তরল ও বাষ্পকে উপযুক্ত চাপ প্রয়োগে এমনভাবে পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় রাখা যাইতে পারে বাহাতে তরল অপেক্ষা বাষ্পের ঘনত্ব অধিক হয় । অতি উচ্চচাপে এইরূপ এমন একাধিক মিশ্রণের দৃষ্টান্ত লক্ষিত হইয়াছে, যে ক্ষেত্রে প্রয়োজনানুযায়ী চাপ পরিবর্তন করিয়া গ্যাস-বৃন্দবৃন্দকে তরলের মধ্যে ইচ্ছামত উর্দ্ধগামী বা নিম্নগামী করা যাইতে পারে । অসীম মহাশূণ্যে আমাদের পরিচিত ত্রিবিধ ভৌত অবস্থার-বাহিরেও পদার্থের এইরূপ অনেক অপরিচিত অজ্ঞাত অবস্থা থাকা খুবই সম্ভবপর । সুতরাং বলা যায়, পদার্থের ভৌত অবস্থা সম্পর্কে আমাদের চিত্রাচরিত শ্রেণীবদ্ধকরণ প্রণালী কোনমতেই পুরাপুরি সুসম্পূর্ণ বা সুসার্থক নহে ।

গ্যাস তরলীকরণ ( Liquefaction of Gases ) : খ্রীষ্টীয় আঠারো শতকের প্রথম ভাগেই গ্যাস তরলীকরণের প্রচেষ্টা শুরু হইয়াছিল, এবং অ্যামোনিয়া, সালফার ডাইঅক্সাইড, ক্লোরিন, ইত্যাদি সহজে তরলীকরণযোগ্য গ্যাস-সমূহের ক্ষেত্রে কিছু কিছু সফলতা অর্জন করাও সম্ভব হইয়াছিল । 1823 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে ( Faraday ) এই বিষয়ে বিধিবদ্ধ গবেষণা শুরু করেন এবং যে-সকল গ্যাসের তরলীকরণের অণু খুব বেশী চাপ বা খুব একটা নিম্ন তাপমাত্রার প্রয়োজন হয় না, সেই সকল ক্ষেত্রে যথেষ্ট সফলতা অর্জন করেন । তাঁহার অনুসৃত পদ্ধতিটি মোটামুটি এইরূপ : উটানো-U-আকৃতিবিশিষ্ট একটি নলের এক অংশে কোন উপযুক্ত কঠিন পদার্থকে যথেষ্ট উত্তপ্ত করিয়া গ্যাসটি মুক্ত করা হয় এবং নলের অপর প্রান্তটি হিমমিশ্রণে নিমজ্জিত রাখা হয় ( Fig. 22 ) । নলের অভ্যন্তরে

গ্যাসীয় চাপ বথেষ্ট উচ্চমাত্রায় পৌঁছাইলে উহার অপেক্ষাকৃত শীতল অংশে গ্যাসটি

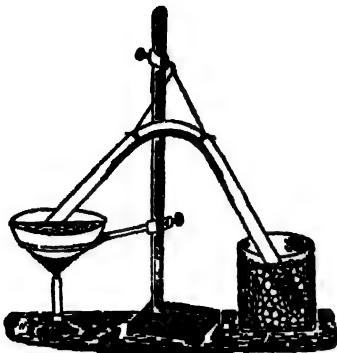


Fig. 22—কার্বাইডের গ্যাস তরলীকরণ পদ্ধতি।

তরলীভূত হইয়া পড়ে। ফ্যারাডে এই পদ্ধতিতে সালফার ডাইঅক্সাইড, হাইড্রোজেন সালফাইড, কার্বন ডাইঅক্সাইড, সায়ানোজেন ও অ্যামোনিয়া গ্যাসকে তরল করিতে সক্ষম হইয়াছিলেন।

ইহার পরবর্তী উল্লেখযোগ্য গবেষণার কৃতিত্ব অর্জন করেন বিজ্ঞানী ভিলোরিয়ারে (Thilorier, 1834)। তিনি গ্যাসীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডকে তরলীভূত করেন। এমন কি, তরল কার্বন ডাইঅক্সাইডের অবশিষ্ট বাষ্পীভবনের দ্বারা উহাকে কঠিন করিতেও

সক্ষম হন। (কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড ; শুষ্ক বরফ, Dry Ice)।

এই সময় পর্যন্ত হাইড্রোজেন, অক্সিজেন, নাইট্রোজেন প্রভৃতি করেকটি গ্যাসের তরলীকরণের ব্যবহার প্রচেষ্টা ব্যর্থ হইয়াছিল ; এমন কি, 3000 বায়ুচাপের দ্বারা অত্যধিক উচ্চ চাপ প্রয়োগেও উহাদিগকে তরল করা সম্ভব হয় নাই। এই কারণে উহাদের বলা হইত স্থায়ী গ্যাস (Permanent gases)। অবশেষে, অবনমিত চাপে তরল  $\text{SO}_2$ -এর বাষ্পীভবনের ফলে যে অত্যধিক শৈত্য উৎপন্ন হয় শীতক (refrigerant) হিসাবে তাহার ব্যবহারে ও 3000 বায়ুচাপ প্রয়োগে 1877 খ্রীষ্টাব্দে কেইলীটেট ও পিকটেট (Caillietet and Pictet) নামক বিজ্ঞানীদ্বয় অক্সিজেন ও বায়ুকে তরল করিতে সক্ষম হন।

গ্যাস তরলীকরণের মূলসূত্র—বৈজ্ঞানিক ও প্রয়োগিক বিচারে নিম্নলিখিত তিনটি ভিত্তকে গ্যাস তরলীকরণের ভিত্তিমূল বলা চলে—

- (i) সংকট তাপমাত্রার অস্তিত্ব ;
- (ii) রুদ্ধতাপে প্রসারণের ফলে তাপমাত্রার অবনমন ;

এবং (iii) পোনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতি

নিম্নে ইহাদের সম্বন্ধে আলোচনা করা হইল।

(i) অ্যাণ্ড্রু জ কর্তৃক সংকট তাপমাত্রা আবিষ্কার (Andrews' Discovery of Critical Temperature) : ইতিমধ্যে 1870 খ্রীষ্টাব্দে কার্বন ডাইঅক্সাইডের তরলীকরণ সম্পর্কে অ্যাণ্ড্রুজের পরীক্ষাগুলি (৬৯ পৃষ্ঠায় আলোচিত) এতদ্বিধা সর্বাবিক গুরুত্বপূর্ণ তথ্যের উপর আলোকপাত করে। তাহার পরীক্ষা-

গুলি হইতে সুনিশ্চিতভাবে বুঝা যায় যে, প্রত্যেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রা থাকে যাহার নিম্নেই কেবল উপযুক্ত চাপ প্রয়োগে গ্যাসটিকে তরলীভূত করা যাইতে পারে, কিন্তু উহা অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রায় তরলীকরণের বাবতীয় প্রচেষ্টা গ্যাসটি দৃঢ়ভাবে প্রতিহত করে। এই তাপমাত্রাকে বলা হয় সংকট তাপমাত্রা।

(ii) জুল-টমসন ক্রিয়া বা রুদ্ধতাপে সম্প্রসারণ (Joule-Thomson Effect or Adiabatic Expansion) : বিজ্ঞানী জুল (Joule) ও টমসন (Thomson) লক্ষ্য করেন যে, কোন গ্যাসকে সহিষ্ণু প্লাগের (porous plug) রূপে সঙ্কোচের নিষ্কাশিত করাইলে গ্যাসটির তাপমাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায় ; এই ঘটনা জুল-টমসন ক্রিয়া (Joule-Thomson Effect) নামে পরিচিত। জুল-টমসন ক্রিয়ার মূল কারণ হইল, সাধারণ অবস্থায় কোন গ্যাসই আদর্শ প্রকৃতির নহে, অর্থাৎ অণবিক গভীর ভাবের দৃষ্টিভঙ্গিতে বলা যায় যে, গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বর্তমান। সুতরাং, উচ্চ চাপস্থিতি কোন গ্যাসকে নিম্ন চাপের গ্যাসের মধ্যে যদি এমনভাবে সম্প্রসারিত করা হয় যাহাতে উহাকে কোনরূপ বাহ্যিক কার্য সম্পাদন করিতে না হয়, তাহা হইলে অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক গড় দূরত্ব বৃদ্ধি করিতে যে শক্তি প্রয়োজন তাহা ঐ গ্যাসটি হইতেই শোষিত হয় এবং এই কারণেই গ্যাসটির তাপমাত্রা হ্রাস পায়। ইতিপূর্বে যে সকল গ্যাসকে কিছুতেই তরল করা সম্ভব হয় নাই, পরবর্তীকালে তাহাদের তরলীকরণের ক্ষেত্রে এই ক্রিয়ার আবিষ্কার অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা গ্রহণ করিয়াছিল (৮০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

বিজ্ঞানী আণ্ডুজ এবং জুল ও টমসন কর্তৃক তরলীকরণ প্রক্রিয়ার মূল তত্ত্বীয় নীতিসমূহ আবিষ্কৃত হইবার পর হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের স্থায় যে গ্যাসগুলিকে তরল করা অতি দুঃসাধ্য, তাহাদের ক্ষেত্রেও উল্লেখযোগ্য সাফল্য অর্জন করা সম্ভব হইয়াছিল ; এমন কি, শিল্পভিত্তিতেও উহাদের তরলীকরণ সম্ভব হইয়াছে।

ভরল অবস্থায় করেকটি সাধারণ গ্যাসের স্ফুটনাঙ্ক নিম্নের তালিকায় দেওয়া হইল।

পদার্থ	স্ফুটনাংক (°C)	স্ফুটনাংক (°K)	পদার্থ	স্ফুটনাংক (°C)	স্ফুটনাংক (°K)
সালফার	—10.1	262.9	আর্গন	—185.7	87.3
ডাইঅক্সাইড			বায়ু	—193.1	79.9
আমোনিয়া	—33.5	239.5	নাইট্রোজেন	—195.7	77.3
কোবিন	—34.6	238.4	হাইড্রোজেন	—252.7	20.3
ইথেন	—161.4	111.6	হিলিয়াম	—268.9	4.1
অক্সিজেন	—182.9	90.1			

(iii) পোনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতি ( Principle of Regenerative Cooling ) : সাধারণ অবস্থায় অধিকাংশ গ্যাসেরই জ্বল-টমসন শীতলীকরণের মাত্রা নিতান্তই বহু ; যেমন,  $20^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার বায়ুর চাপ 50 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপে হ্রাস করিলে উহার তাপমাত্রা কমে মাত্র  $12^{\circ}\text{C}$ । কিন্তু জ্বল-টমসন ক্রিয়ার সাহায্যে পূর্বেই শীতলীকৃত গ্যাসকে সমঃ-প্রবিক্ত গ্যাসের চতুর্দিকে প্রবাহিত করিয়া প্রথমেই উহাকে অপেক্ষাকৃত শীতল করিয়া লইয়া অতঃপর জ্বল-টমসন সম্প্রসারণ ঘটাইলে উহার তাপমাত্রা যথেষ্ট অধিক মাত্রায় হ্রাস পায়, কারণ এই ক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত নিম্ন প্রারম্ভিক তাপমাত্রার সম্প্রসারণ ঘটে। এই অপেক্ষাকৃত শীতল গ্যাসকে পুনরায় সমঃ-প্রবিক্ত গ্যাসের শীতলীকরণে ব্যবহার করা হয় এবং পরবর্তী জ্বল-টমসন সম্প্রসারণকালে উহার তাপমাত্রা আরও বেশী হ্রাস পায়। বার বার এইরূপ শীতলীকরণের ফলে গ্যাসটি অবশেষে তরলীকরণের উপযুক্ত নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছায়। পোনঃপুনিক শীতলীকরণের ভিত্তিতে পরিচালিত এই প্রক্রিয়ার মূল ভিত্তি হইল, গ্যাসের প্রারম্ভিক তাপমাত্রা যত কম হইবে, জ্বল-টমসন শীতলীকরণের ফলে উহার তাপমাত্রার হ্রাসও তত বেশী হইবে।

তরল বায়ু উৎপাদন ( Manufacture of Liquid Air ) : ইংল্যাণ্ডে বিজ্ঞানী হ্যামসন ( Hamson ) এবং জার্মানিতে বিজ্ঞানী লিণ্ডে ( Linde ) সর্ব-প্রথম বায়ু তরলীকরণের জন্য বৃহদায়তন শিল্প স্থাপন করিতে সক্ষম হন। তাঁহাদের ব্যবহৃত বস্তু জ্বল-টমসন ক্রিয়া ও পোনঃপুনিক শীতলীকরণ নীতির ভিত্তিতে কার্যকরী করা হইয়াছিল।

বিজ্ঞানী লিণ্ডে কর্তৃক ব্যবহৃত যন্ত্রের নকশা 23 নং চিত্রে প্রদত্ত হইয়াছে। বায়ুকে প্রথমে কার্বন ডাইঅক্সাইড ও জলীয় বাষ্প হইতে মুক্ত করা হয় ; নতুবা পরবর্তী শীতলীকরণকালে উৎপন্ন কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড ও বরফ নিষ্করণ-নলের মূখে জমিয়া গ্যাস চলাচলের পথ রুদ্ধ করিয়া দেয়। বিমুক্ত বায়ুকে প্রথমে হিমমিশ্রণের মধ্যে প্রবাহিত করিয়া  $-20^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ঠাণ্ডা করা হয়, অতঃপর উহাকে দুই বা তিনটি এককেন্দ্রীয় ( concentric ) নলের ভিতরেরটির মধ্যে দিয়া 200 বায়ুচাপে সজোরে চালিত করা হয়। কয়েক শত গজ দীর্ঘ এই নলটিকে স্থান সংকুলানের জন্য কুণ্ডলীকৃত করিয়া রাখা হয়। T চিহ্নিত হাতলের সাহায্যে ভাল্ভের ( valve ) মুখটি প্রয়োজনমত খুলিয়া ঐ উচ্চ চাপশিষ্ট চলন্ত বায়ুকে একটি প্রকোর্টের মধ্যে সহসা এমনভাবে সম্প্রসারিত হইতে দেওয়া হয় বাহ্যতে উহার চাপ কমিয়া প্রায় 20 বায়ুচাপে পৌঁছায়। এইরূপ সহসা সম্প্রসারণের ফলে জ্বল-টমসন ক্রিয়ার জন্য উহার তাপমাত্রা হ্রাস পাইয়া প্রায়  $-78^{\circ}\text{C}$  এ পৌঁছায়। অতঃপর এই

শীতল বায়ু বাইরের পরিবেষ্টক নলটি দিয়া নিষ্কাশিত হয়। এই নিষ্কাশিত শীতল গ্যাসের সংস্পর্শে আসিবার ফলে ভিতরের নলে অবস্থিত চাপপিস্টি অন্তঃপ্রবাহী বায়ু তাপীয় পরিবহন পদ্ধতিতে সম্প্রসারণের পূর্বেই আরও ঠাণ্ডা হয়। অভঃপর পূর্ববৎ ভাল্ভের মধ্য দিয়া সম্প্রসারণের ফলে উহার তাপমাত্রা আরও হ্রাস পায় এবং পরিবেষ্টক নলের ভিতর দিয়া আবার নিষ্কাশিত হয়। এইভাবে পর্যায়ক্রমিক শীতলীকরণ ক্রিয়ার ফলে সন্মঃ-প্রবর্তিত বায়ুর তাপমাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায়। অভঃপর, দ্বিতীয় Throttle ভাল্ভটিকে উন্মুক্ত করা হয় এবং ইতিমধ্যে শীতলীকৃত বায়ু এই ভাল্ভের মধ্য দিয়া মাত্র ১ বায়ুচাপে সম্প্রসারিত হইবার ফলে তরলীভূত হইয়া পড়ে। বায়ুর যে অংশ তরলীভূত হয় না তাহাকে নিষ্পেষক যন্ত্রে (compressor) ফেরৎ পাঠানো হয় এবং 200 বায়ুচাপে পিস্টি করিয়া পুনরায় যন্ত্রের অভ্যন্তরে চালিত করা হয়। যথেষ্ট পরিমাণ তরল বায়ু সংগৃহীত হইলে পার্শ্বনলের পথে সাইফন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে উহাকে বাহির করিয়া লওয়া হয়। পারিশাস্ত্রিক হইতে যন্ত্রের ভিতরে তাপ পরিবহন যতদূর সম্ভব কমাইবার উদ্দেশ্যে এই যন্ত্রের সকল অংশ তাপ-অপরিবাহী পদার্থ (insulators), যথা ফেল্ট (felt), উল, পালক (feather), ইত্যাদি দ্বারা বেষ্টিত করিয়া রাখা হয়।

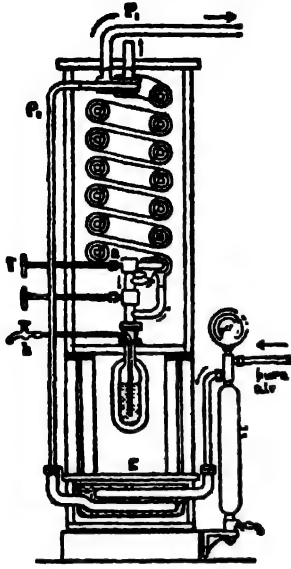


Fig. 23—Linde's Apparatus

Fig. 23—

লিন্ডের বায়ু তরলীকরণ যন্ত্র

অধুনা তরল বায়ু উৎপাদনের জন্য উল্লিখিত যন্ত্র অপেক্ষা আরও উন্নত ধরণের অনেক যন্ত্র উদ্ভাবিত হইয়াছে। এই সকল যন্ত্রে জুল-টমসন ক্রিয়া ব্যতীত গ্যাসটিকে দিয়া বাহ্যিক চাপের বিকল্পেও কাজ করানো হয়, যাহার ফলে গ্যাসটির তাপমাত্রা আরও দ্রুত ও অধিকতর মাত্রায় হ্রাস পায়। বিভিন্ন রাসায়নিক শিল্পে প্রয়োজনীয় তরল অক্সিজেন ও তরল নাইট্রোজেনের বিপুল চাহিদা মিটাইবার জন্য অধুনা এমন উন্নত ধরণের যন্ত্র উদ্ভাবিত হইয়াছে যাহাতে তরলীকরণ ও আংশিক পাতন প্রক্রিয়া যুগপৎ ও নিরবচ্ছিন্নভাবে কার্যকরী করা হয়। আংশিক পাতন ক্রিয়া পরিশোধক স্তম্ভে (rectifying column) সম্পন্ন করা হয়; তরল বায়ু ধীরে ধীরে ক্ষীণ ধারায় নীচে নামে ও নীচ হইতে উর্দ্ধগামী বায়ুম্রোদের সহিত মিলিত হয়। তরল অক্সিজেন (স্ফুটনাঙ্ক —  $182^{\circ}\text{C}$ ) অপেক্ষা তরল নাইট্রোজেন (স্ফুটনাঙ্ক —  $195^{\circ}\text{C}$ ) অধিক-



তর উষ্মারী বলিয়া স্তরের উপরিভাগ হইতে যে বাষ্প নিষ্কাশিত হয় তাহা শতকরা অতি সামান্য পরিমাণ অক্সিজেনসহ প্রায় বিতৃষ্ণ নাইট্রোজেন। স্তরের নীচে যে তরল সঞ্চিত হয় তাহা প্রায় বিতৃষ্ণ অক্সিজেন।

গ্যাসপূর্ণ বৈদ্যুতিক বাতির বাল্বে আর্গন গ্যাস ও ভিৎ-ফ্লুরণ ধরনের রঙীন টিউববাতিতে (Neon sign) নিম্ন গ্যাস ব্যবহৃত হয়। এই সকল শিল্পে উহাদের যথেষ্ট চাহিদা থাকার জন্য তরল বায়ু উৎপাদনকারীগণ এই গ্যাস দুইটিও ব্যবসায়িক ভিত্তিতে প্রস্তুত করেন। আর্গনের স্ফুটনাংক নাইট্রোজেন ও অক্সিজেনের স্ফুটনাংকের মধ্যবর্তী; এইজন্য তরল বায়ু উৎপাদক যন্ত্রের আংশিক পাতন স্তরের প্রায় মাঝামাঝি অংশ হইতে যে গ্যাস নিষ্কাশিত হয় তাহাতে নাইট্রোজেনের সহিত সামান্য আর্গনও মিশ্রিত থাকে। ইহাকে পরিশোধন করিলে বিতৃষ্ণ আর্গন পাওয়া যায়। হিলিয়াম ও নিম্ন গ্যাস অক্সিজেন বা নাইট্রোজেন অপেক্ষা অধিকতর উষ্মারী; এইজন্য চাপশিষ্ট বায়ুর যে অংশ তরলীভূত হয় না তাহাতে এই গ্যাস দুইটি বর্তমান থাকে। বায়ুর এই অংশকে যন্ত্র হইতে বাহির করিয়া লইয়া পৃথক ভাবে তরল করা হয়; তাবপরে আংশিক পাতন প্রক্রিয়ার নাইট্রোজেন-বিমুক্ত এই গ্যাস দুইটির মিশ্রণ পাওয়া যায়। অতঃপর শীতল ও সক্রিয় (activated) চারকোলের সাহায্যে এই গ্যাস-মিশ্রণ হইতে উহাদের পৃথক করা হয়। চারকোলের সাহায্যে গ্যাস দুইটির পৃথগীকরণের মূল ভিত্তি হইল এই যে, হিলিয়াম অপেক্ষা নিম্ন চারকোলে অধিকতর মাত্রায় অবশোষিত (adsorbed) হয়, কারণ নিম্ন অধিকতর সহজে তরলীকরণযোগ্য (দ্বাবিংশতিতম অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

ব্যবসায়িক ভিত্তিতে শীতলীকরণের উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত যন্ত্রাদি, যথা হিমশীতক (refrigerator), বাতাসুকুল যন্ত্র (air-conditioner) ইত্যাদিতে তরল অবস্থায় বিভিন্ন উপযুক্ত গ্যাসের ব্যবহার অতিদ্রুত বৃদ্ধি পাইতেছে। এই কাজে ইদানীং অ্যামোনিয়া, সালফার ডাইঅক্সাইড, মিথাইল ক্লোরাইড, সঙ্গ-অবিভুক্ত  $CF_2Cl_2$  (য.হা শিল্পক্ষেত্রে ফ্রিওন (freon) বা আর্কটন (arcton) নামে পরিচিত) ইত্যাদি বহুল ব্যবহৃত হইতেছে। শেষোক্ত পদার্থটি, অর্থাৎ  $CF_2Cl_2$ , ব্যবসায়িক হিমশীতকরূপে ব্যবহারের পক্ষে আদর্শস্থানীয়, কাবণ ইহা গন্ধহীন, এবং বিষাক্ত বা ক্ষয়কারী (corrosive) নহে, উপরন্তু রাসায়নিক বিচাবে পদার্থটি নিষ্ক্রিয় ও স্থায়ী এবং ইহাব তাপগতীয় ধর্মাদি (thermodynamical properties) অতি উত্তম।

সাধারণ হিমশীতকরূপে ব্যবহারের জন্য কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইডের যথেষ্ট চাহিদা আছে, যাহা শিল্পক্ষেত্রে সাধারণতঃ শুষ্ক বরফ (dry ice) নামে পরিচিত। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইডের একটি ধর্ম হইল এই যে, উহা মধ্যবর্তী তরল অবস্থাকে অতিক্রম করিয়া কঠিন অবস্থা হইতে সরাসরি গ্যাসীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়, কারণ উহাব বাষ্প-চাপ বায়ুচাপের সমান হয়  $-79^\circ C$  তাপমাত্রাতে যাহা উহাব গলনাংক  $-57.6^\circ C$  অপেক্ষা অনেক কম। অবশ্য যথেষ্ট উচ্চতাপে উহা স্বাভাবিকভাবে তরলে রূপান্তরিত হয়,  $5.2$  বায়ুচাপে কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড  $-56^\circ C$  তাপমাত্রায় বিগলিত হয় ( $১৫$  অধ্যায়ে উর্ধ্বগতনের (sublimation) নীতি দ্রষ্টব্য)।

**হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম তরলীকরণ ( Liquefaction of Hydrogen and Helium ) :** হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম তরল করা সর্বাধিক কঠিন। ইহার কারণ হইল, এই গ্যাস দুইটির আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ-বল অত্যন্ত ক্ষীণ, ভ্যান-ডার ওয়াল্‌স্‌ দ্রবক “*a*” এর মান খুবই কম ; সুতরাং ইহাদের গ্যাসীয় অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় রূপান্তর তখনই সম্ভব যখন তরল অবস্থায় অণুসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ উহাদের গতিশক্তি-জনিত তাপীয় চাকলা অপেক্ষা বেশী হইবে। বাবতীয় গ্যাসের মধ্যে এই গ্যাস দুইটির স্ফুটনাংক সর্বনিম্ন ; কেবল তাহাই নহে, ইহাদের ক্ষেত্রে জুল-টমসন ক্রিয়াও ব্যতিক্রান্ত (anomalous) প্রকৃতির। সহসা সম্প্রসারণের ফলে ইহারা অস্বাভাবিক গ্যাসের স্থায় শীতল হয় না, পরন্তু উত্তপ্ত হইয়া উঠে ; এইজন্য উল্লিখিত পদ্ধতি দ্বারা ইহাদিগকে তরলীভূত করা সম্ভব নহে। পর্বতভীকালে অবশ্য দেখা গিয়াছে, যে-কোন নির্দিষ্ট চাপে প্রত্যেক গ্যাসের ক্ষেত্রেই ব্যস্তিক তাপমাত্রা ( Inversion Temperature ) নামে এমন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রার অস্তিত্ব আছে যাহা অপেক্ষা নিম্ন তাপমাত্রায় সম্প্রসারিত করা হইলে তবেই গ্যাসটি ঠাণ্ডা হয়। হাইড্রোজেনের ব্যস্তিক তাপমাত্রা হইল  $-80^{\circ}\text{C}$  ও হিলিয়ামের  $-240^{\circ}\text{C}$ ।

বিজ্ঞানী ট্রেভার্স (Travers, 1901) ও ওল্‌স্‌জেউস্কি (Olszewsky) পরস্পর-নিরপেক্ষ ও স্বাধীনভাবে হাইড্রোজেন গ্যাসকে তরল করিতে সক্ষম হন। গ্যাসটির প্রারম্ভিক তাপমাত্রা উহার ব্যস্তিক তাপমাত্রার নিম্নে আনিয়া অতঃপর জুল-টমসন ক্রিয়ার সাহায্যে উহাকে তরল করা সম্ভব হয়। বিজ্ঞানী ডেওয়ার (Dewar) সর্বপ্রথম তরল ও কঠিন হাইড্রোজেন যথেষ্ট পরিমাণে উৎপন্ন করিতে সক্ষম হন। শীতল হিসাবে তরল হাইড্রোজেন ব্যবহার করিয়া 1908 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কামেরলিং ওনেস্ (Kammerling Onnes) অনুরূপভাবে হিলিয়াম গ্যাসকে তরলীভূত করেন। 1927 খ্রীষ্টাব্দে হল্যান্ডের লেডেন ক্রায়োজেনিক পরীক্ষাগারে ( Leyden Cryogenic Laboratory ) বিজ্ঞানী কীসম (Keesom) অপেক্ষাকৃত উচ্চচাপ প্রয়োগে কঠিন হিলিয়াম প্রস্তুত করেন।

**চরম শূন্যের প্রতি অগ্রগতি ( March towards the Absolute Zero ) :** হিলিয়ামকে কঠিনীভূত করার পর পদার্থবিজ্ঞানীগণ অনধিগম্য চরম শূন্য তাপমাত্রার যতদূর সম্ভব কাছাকাছি পৌঁছাইতে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন। 1932 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কীসম অবনমিত চাপে তরল হিলিয়ামের স্ফুটনের ফলে  $1^{\circ}\text{K}$ -এর অব্যবহিত নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছাইতে সক্ষম হন। তৎকালীন প্রচলিত পদ্ধতি অবলম্বন করিয়া ইহা অপেক্ষা নিম্ন তাপমাত্রায় পৌঁছান সম্ভব নহে বলিয়া স্পষ্ট বুঝা গিয়াছিল।

১৯৩৩ খ্রীষ্টাব্দে নিম্ন তাপমাত্রা উৎপাদনে এক নবযুগের সূচনা হয়; প্যারাম্যাগনেটিক (paramagnetic) লবণের রুদ্ধতাপীয় বিচুম্বকায়ন (adiabatic demagnetisation) প্রক্রিয়া নামে এক সম্পূর্ণ নূতন নীতি বিজ্ঞানী ডিবায়ে (Debye) ও জিরোক (Giauque) আবিষ্কার করেন। অতঃপর বিশেষ নিম্ন তাপমাত্রা উৎপাদনে এই নীতি প্রয়োগের চেষ্টা করা হয়। এই পদ্ধতির মূল নীতি হইল, প্যারাম্যাগনেটিক কোন লবণকে তীব্র চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে রাখিলে উহার চৌম্বকীয় ডাইপোলগুলি (magnetic dipoles) সুনির্দিষ্ট বিস্থানে সম্বন্ধিত হয়; অতঃপর চৌম্বকীয় ক্ষেত্রটি অপসারণ করিলে রুদ্ধতাপে বিচুম্বকায়ন ক্রিয়ার ফলে লবণটি পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ শোষণ করে। ইহার কারণ, লবণটির চৌম্বকীয় ডাইপোলগুলির সুনির্দিষ্ট বিস্থান নষ্ট হইয়া উহার শূন্যলাহীন হইয়া পড়ে। গ্যাডোলিনিয়াম, আয়রন প্রভৃতি ধাতুর প্যারাম্যাগনেটিক লবণের এইরূপ চৌম্বক-তাপীয় ক্রিয়ার (magneto-thermal effect) সাহায্যে  $0.001^{\circ}\text{K}$ , অর্থাৎ  $10^{-3} (^{\circ}\text{K})$  পর্যন্ত নিম্ন তাপমাত্রা সৃষ্টি করা সম্ভব হইয়াছে। অপর কোন উন্নততর নীতি আবিষ্কৃত না হওয়া পর্যন্ত তাপমাত্রার এই নিম্নতম সীমাই বজায় থাকিবে বিজ্ঞানীরা এইরূপ মনে করিতেন।

গত কয়েক বৎসরে কেন্দ্রীয়-ঘটিত-বিচুম্বকায়ন (nuclear demagnetisation) নামে আর একটি নূতন নীতির ভিত্তিতে তাপমাত্রার নিম্নতম সীমা  $10^{-5} (^{\circ}\text{K})$  পর্যন্ত অবনমিত করা সম্ভব হইয়াছে। আশা করা যাইতে পারে, সেদিন আর বেশী দূরে নব যখন আমাদের প্রচলিত তাপমাত্রার স্কেলের যে নিম্নতম সীমা (অর্থাৎ চরম শূন্য তাপমাত্রা) ভৌতিক বিচারে স্থিরীকৃত হইয়াছে, তাহার দশ লক্ষ (one million) ভাগের কাছাকাছি পৌঁছানো সম্ভব হইবে; অবশ্য তাপগতিবিজ্ঞানের (thermodynamics) ধারণা হইতে ইহা স্পষ্টই বুঝা যায় যে, কোনপ্রকার বাস্তব পরীক্ষার সাহায্যে প্রকৃত চরম শূন্য তাপমাত্রার পৌঁছানো কখনই সম্ভব নহে।

### প্রশ্নমালা

১. কার্বন ডাইঅক্সাইড সম্পর্কে বিজ্ঞানী আগু জের পরীক্ষাসমূহ বর্ণনা কর এবং এই সকল পরীক্ষার সাহায্যে তিনি যে সকল সিদ্ধান্তে উপনীত হইয়াছিলেন তাহার বিবরণ দাও।

২. ঘনীভবন পদ্ধতির সাহায্য ব্যতিরেকে বাষ্পকে কিভাবে তরলে পরিণত করা যায়?

3. ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণের ভিত্তিতে অনুরূপ অবস্থার সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর এবং উহার তাৎপর্য আলোচনা কর।

4. কোন গ্যাসের ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স ধ্রুবক দুইটির মান জানা থাকিলে গ্যাসটির সংকট ধ্রুবকসমূহের আনুমানিক মান কিভাবে নিরূপণ করিবে তাহা আলোচনা কর।

5. ভারতবর্ষের অনেক সহরে ঘর-গৃহস্থালীতে রন্ধনকার্যের জন্ত বা উত্তপ্তীকরণ উদ্দেশ্যে নিম্ন আণবিক ওজন-বিশিষ্ট অনেক হাইড্রোকার্বন (প্রধানতঃ প্রোপেন বা বিউটেন) ভরল অবস্থার ইম্পাডের সিলিণ্ডারে সরবরাহ করা হয়; এই ভরল বাষ্প-দশার সহিত সাম্যাবস্থায় থাকে। অক্সিজেনকে এইভাবে অর্থাৎ স্বাভাবিক তাপমাত্রায় ইম্পাডের সিলিণ্ডারে ভরল অবস্থায় সরবরাহ করা কেন সম্ভব নহে তাহা ব্যাখ্যা কর। ঘর-গৃহস্থালীতে ব্যবহৃত এই ধরনের গ্যাস-সিলিণ্ডারে চাপ-পরিমাপক যন্ত্র (pressure-meter) যুক্ত করিলেও ব্যবহৃত গ্যাসের পরিমাণ জানা সম্ভব নহে কেন তাহাও বুঝাও।

6. গ্যাস ভরলীকরণ উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত বিভিন্ন পদ্ধতির সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও। গ্যাস ভরলীকরণের জন্ত প্রয়োজনীয় শর্তগুলি ব্যাখ্যা কর। এই সম্পর্কে বিজ্ঞানী ফ্যারাডের পবীক্ষাগুলি বর্ণনা কর ও বিজ্ঞানী পিকুটেট (Pictet) কিভাবে ইহার উন্নতি সাধন করেন তাহা লিখ।

7. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—জুল-টমসন ক্রিয়া ; বাস্তব তাপমাত্রা ; অবস্থা-বোধক সমীকরণ ; চরম শূন্য তাপমাত্রার প্রতি অগ্রগতি ; পোনঃপুনিক শীতলীকরণ।

8. কোন্‌ গ্যাসকে তরলীভূত করা সর্বাধিক দুঃসাধ্য ? কোন্‌ বিজ্ঞানী কি প্রকারে ইহাকে সর্বপ্রথম তরলীভূত ও কঠিনীভূত করেন ?

9. "অক্সিজেনের তুলনায় ক্লোরিন অপেক্ষাকৃত সহজে তরলীকরণযোগ্য"—এই বক্তব্যের সত্যতা যুক্তি সহকারে বিচার কর।

10. টীকা লিখ :—ভরল অবস্থা, অবস্থার ক্রমাবর্তন, অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ।

11. পদার্থের ত্রিবিধ ভৌত অবস্থা সম্পর্কিত ত্রৈলীবিভাগ কি সকল ক্ষেত্রেই যথেষ্ট?

## ষষ্ঠ অধ্যায়

### কঠিন ও স্ফটিকাকার গঠন

### ( Solid and Crystal Structure )

**স্ফটিকাকার ও অনিয়তাকার অবস্থা (Crystalline and Amorphous State) :** কটকিরির ( alum ) গাঢ় জলীয় দ্রবণ ঠাণ্ডা করিলে তাহা হইতে কঠিন খণ্ডের আকারে কটকিরি পৃথগীকৃত হইয়া পড়ে এবং লক্ষ্য করিলে দেখা যায়, এই খণ্ডগুলি সমতলীয় পৃষ্ঠতলে সীমাবদ্ধ সুনির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকারের অগণিত ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র খণ্ডের সমাবেশে গঠিত। এইরূপ এক একটি সুনির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকারবিশিষ্ট খণ্ডকে বলা হয় পদার্থের স্ফটিক বা ক্রিস্টাল ( crystal )। স্ফটিক বিভিন্ন জ্যামিতিক আকারের হইতে পারে, যথা ঘন-বর্গাকার ( cubic ), চতুষ্তলক ( tetrahedral ), অষ্টতলক ( octahedral ), ত্রিশিরা ( prismatic ), ইত্যাদি। কোন পদার্থকে বিগলিত অবস্থা হইতে সাবধানে ঠাণ্ডা করিয়া কঠিন অবস্থায় আনিলে, অথবা পদার্থের সম্পূর্ণ দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে স্ফটিক পাওয়া যায়।

পক্ষান্তরে, কোন অ্যালুমিনিয়াম লবণের দ্রবণে অ্যামোনিয়া যুক্ত করিলে যে অ্যালুমিনিয়াম হাইড্রক্সাইড অধঃক্ষিপ্ত হয় তাহা কোন নির্দিষ্ট আকৃতিবিহীন, অনেকটা জেলির স্থায় থকথকে ধরণের। অনুরূপভাবে, গলিত কাঁচ ঠাণ্ডা করিলে উহা কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার সহসা কঠিনীভূত না হইয়া ধীরে ধীরে ক্রমশঃ ঘনীভূত হইয়া স্বচ্ছ কঠিন পিণ্ডের আকার ধারণ করে। এই ধরণের কঠিন পদার্থকে বলা হয় অনিয়তাকার ( amorphous ) পদার্থ। সূক্ষ্ম চূর্ণ আকারের বিভিন্ন অধঃক্ষেপ এবং কাঁচ, রজন, জেলি প্রভৃতি পদার্থ এই শ্রেণীভুক্ত। স্ফটিক গঠিত হইতে না পারে এমনভাবে কোন সাল্য ( viscous ) তরলকে দ্রুত অতিমাত্রায় শীতল করিলে অনিয়তাকার পদার্থ পাওয়া যায়।

প্রকৃতপক্ষে, কঠিন পদার্থের অনিয়তাকার ও স্ফটিকাকার অবস্থার মধ্যে মূলগত পার্থক্য ভেদন কিছু নাই। সূক্ষ্ম চূর্ণ ধরণের অধঃক্ষেপকে সাধারণতঃ অনিয়তাকার মনে করা হয়, কারণ শক্তিশালী অপবীক্ষণ যন্ত্রেও উহাদের মধ্যে কোন নির্দিষ্ট স্ফটিক-গঠন লক্ষিত হয় না ; কিন্তু কোন কোন ক্ষেত্রে রঞ্জন-রশ্মি (X-ray) পরীক্ষার দ্বারা উহাদের মধ্যেও অতি সূক্ষ্ম স্ফটিকের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। উদাহরণস্বরূপ, সিমেন্ট অনিয়তাকার পদার্থ হইলেও দেখা গিয়াছে যে, ইহার মধ্যেও অতি সূক্ষ্ম অগণিত স্ফটিক পরস্পরের সহিত অজ্ঞাজীভাবে মিলিয়া-মিশিয়া কঠিন পিণ্ডের আকার ধারণ করিয়া রহিয়াছে।

অতি-শীতলীকরণ প্রক্রিয়ায় প্রস্তুত অনিয়তাকার পদার্থে, যেমন কাঁচে, অনেক সময় একটি অল্পত বৈশিষ্ট্য লক্ষিত হয়। দীর্ঘ দিনের পুষ্কাতন কাঁচের কোম নমুনাকে যদি এমনভাবে উত্তপ্ত করা হয় যাতে উহার কেলাসন-বিবোধী প্রবণতা দূরীভূত হয়, তাহা হইলে অনেক সময় উহার মধ্যে ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কেলাস দানা গঠিত হইতে দেখা যায় এবং ইহার ফলে কাঁচপাত্রাদি তৈয়ারীর কাজে এই নমুনা অনুপযুক্ত হইয়া পড়ে। কাঁচের এই অবস্থাকে বলা হয় বি-কাঁচীয়তা (devitrification)। বস্তুতঃ—পক্ষে, কাঁচের মধ্যে অতি সূক্ষ্ম গতিতে স্ফটিকীভবন বা কেলাসন প্রক্রিয়া চলে; ইহাৰ প্রমাণ পাওয়া যায় বিশেষতঃ শীতপ্রধান দেশে শতাব্দীপ্রাচীন উপাসনাগৃহেব পাশিব কাঁচে, যাহাতে স্ফটিক গঠন-জনিত বি-কাঁচীয়তার অস্তিত্ব স্পষ্ট ভাবে লক্ষিত হয়।

**বহ্বাকারিতা ও বহুরূপতা (Polymorphism and Allotropy) :** কোন কোন মৌলিক বা যৌগিক পদার্থ একাধিক বিভিন্ন আকারের স্ফটিকরূপে থাকিতে পারে। একই পদার্থের এইরূপ বিভিন্ন আকারের স্ফটিক গঠনের ধর্মকে বলা হয় বহ্বাকারিতা (polymorphism)। মৌলিক পদার্থের ক্ষেত্রে বিভিন্ন স্ফটিক গঠনের অনুরূপ ধর্মকে সাধারণতঃ বহুরূপতা (allotropy) বলে।

**বহ্বাকারিতা (polymorphism) :** বহ্বাকারিতার বিভিন্ন দৃষ্টান্ত অনেক সাধারণ পদার্থের মধ্যেও পরিলক্ষিত হয়। বৃহৎচাপের বিভিন্নতা অনুসারে জলের বিভিন্ন আকারের (অনুনপক্ষে ছয় ধরণের) স্ফটিক গঠন করা যাইতে পারে, যথা বরফ—I, বরফ—II, ইত্যাদি। বহ্বাকারিতার আরও অনেক দৃষ্টান্ত দেওয়া যাইতে পারে, যথা মারকিউরিক আয়োডাইডের লাল ও হলুদ দ্বিবিধ স্ফটিক, সিলিকন ডাইঅক্সাইডের কোয়ার্টজ (quartz), ফ্লিন্ট (flint), ওপাল (opal), অ্যাগেট ইত্যাদি বিভিন্ন কেলাসিত রূপ, অ্যামোনিয়াম নাইট্রেটের পাঁচ ধরণের বিভিন্ন স্ফটিক ইত্যাদি। মূলতঃ একই পদার্থের বিভিন্ন আকারের কেলাসিত রূপকে পদার্থটির বহ্বাকার (polymorphs) বা বহু-আকার বলা হয়।

### বহুরূপতা ও রূপান্তরী তাপমাত্রা (Allotropy and Transition Temperature)

কোন মৌলের একাধিক বিভিন্ন আকারের স্ফটিক গঠনের ধর্মকে বলা হয় বহুরূপতা (allotropy) ; বহুরূপগুলির শুধু বাহ্যিক গঠন ও ভৌত ধর্মই নহে, রাসায়নিক ধর্মেরও কিছু পার্থক্য থাকে। বহুরূপগুলির আভ্যন্তরীণ শক্তির বিভিন্নতার জন্যই উহাদের ধর্মের বিভিন্নতা ঘটে ; আভ্যন্তরীণ শক্তির বিভিন্নতা দুইটি কারণে হইতে পারে—প্রথমতঃ, অণুর সংগঠক পরমাণুসমূহের সংখ্যা ও অবস্থান-বিন্যাসের বিভিন্নতা; দ্বিতীয়তঃ, স্ফটিক-কাঠামোর (crystal lattice) মধ্যে অণু ও পরমাণুসমূহের বিভিন্ন অবস্থান-বিন্যাস। কোন মৌলের বিভিন্ন বহুরূপগুলির

পারস্পরিক পরিবর্তন প্রক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যের উপর নির্ভর করিয়া বহুরূপতাকে তিনটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে : (ক) পরিবর্তী বহুরূপতা (enantiotropy), (খ) একমুখী বহুরূপতা (monotropy) ও (গ) গভীর বহুরূপতা (dynamic allotropy)।

(ক) পরিবর্তী বহুরূপতা (enantiotropy) : যদি কোন সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রার নিয়ে একটি বহুরূপ ও উহার উল্টে অপর বহুরূপটি স্থায়ী হয়, এবং ঐ তাপমাত্রাতে যদি উভয়ের পারস্পরিক দ্বিমুখী পরিবর্তন ঘটে, তাহা হইলে এই ধরনের বহুরূপতাকে পরিবর্তী বহুরূপতা বলা হয় (দশা সূত্র (Phase Rule) আলোচনার অঙ্ক ১৫ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) এবং ঐ তাপমাত্রাকে রূপান্তরী তাপমাত্রা বলে।

এই ধরনের বহুরূপতাব দৃষ্টান্ত হিসাবে বর্ষিক (rhombic) ও মনোক্লিনিক (monoclinic) সালফারের উল্লেখ করা যাইতে পারে, যাতাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা (transition temperature) হইল  $96^{\circ}\text{C}$ । এই তাপমাত্রার নিয়ে বর্ষিক আকারের সালফার স্থায়ী হয় এবং উহা অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রার উত্তপ্ত করিলে বর্ষিক সালফার ধীরে ধীরে মনোক্লিনিক আকারের সালফারে পরিণত হয় :  $96^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রাব বর্ষিক ও মনোক্লিনিক এই উভয় বহুরূপই একত্রে সহ-অবস্থান করিতে পারে। পরিবর্তী বহুরূপতাব অপর একটি দৃষ্টান্ত হইল ধূসর ও সাদা টিন ; প্রথমটি ঘন-বর্গাকার ও দ্বিতীয়টি চতুস্তলীয় ক্ষটিকাকারে গঠিত হয় এবং উহাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা হইল  $20^{\circ}\text{C}$ । এই তাপমাত্রাব নিয়ে ধূসর টিন ও উহার উল্টে সাদা টিন অধিকতর স্থায়ী হয়। অত্যধিক শীতপ্রধান দেশে টিনের সাদা বহুরূপটি দৃষ্টান্তই স্থায়ী হইয়া পড়ে এবং সাদা টিন হইতে ধূসর টিনে রূপান্তর-ক্রিয়া কখন-কখন এত দ্রুত সংঘটিত হয় যে, এক বকর চিবু-চিবু লক্ষ্য করিয়া সমস্ত পদার্থটি ভাঙিয়া গুঁড়া হইয়া পড়ে। এই ঘটনাকে বলা হয় টিন-প্লেগ, বা টিনের চূর্ণীভবন (Tinplague or Crackling of Tin)। কথিত আছে যে, 1812 খ্রীষ্টাব্দে নেপোলিয়নের রাশিয়া হইতে পশ্চাদগমনের সময় অত্যধিক ঠাণ্ডার করাসী সৈন্যদের আমার যোতাম, মেডেল ও অস্ত্রাস্ত্র জিনিসের সাদা টিন অতি দ্রুত ধূসর টিনে পরিবর্তিত হওয়াব ফলে ভাঙিয়া চূর্ণ হইয়া গিয়াছিল।

অতএব, পরিবর্তী বহুরূপতাব মুখ্য বৈশিষ্ট্য হইল—

- (i) সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রার অস্তিত্ব, এবং
- (ii) এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে দ্বিমুখী পারস্পরিক পরিবর্তন।

(খ) একমুখী বহুরূপতা (Monotropy) : এই ধরনের বহুরূপতাতে কোন একটি বহুরূপ সকল তাপমাত্রায়ই স্থায়ী, এবং উহা সব সময়েই অপর স্থায়ী বহুরূপটিতে একমুখীভাবে পরিবর্তিত হইয়া থাকে। সুতরাং এই ক্ষেত্রে কোন একটি নির্দিষ্ট বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপটিতে পরিবর্তন সম্ভব হইলেও কেবল তাপমাত্রার পরিবর্তন দ্বারা বিপরীতমুখী পরিবর্তনটি সম্ভব নহে।

‘একোন-অলিভেন’ সিস্টেমটি একমুখী বহুরূপতার দৃষ্টান্ত। স্বাভাবিক তাপমাত্রার ওজোন অহারা; ইহা স্বতঃস্ফূর্তভাবে ক্রমশঃ বিয়োজিত হইয়া অলিভেনে পরিণত হয়,—বিয়োজনের হার তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। একমুখী বহুরূপতার অপর একটি দৃষ্টান্ত ‘লাল কসকরাস—হলুদ কসকরাস’; হলুদ কসকরাসকে দীর্ঘকাল উত্তপ্ত করিলে উহা লাল কসকরাসে পরিবর্তিত হয়, কিন্তু ইহার বিপরীতমুখী পরিবর্তন, অর্থাৎ লাল কসকরাসের হলুদ কসকরাসে রূপান্তর-ক্রিয়া কখন সম্ভব নহে যতক্ষণ না কসকরাসকে প্রথমে বাষ্পীভূত করিয়া অতঃপর শৈত্য প্রয়োগে উহাকে ঘনীভূত করা হয়। এই ধরণের বহুরূপতাকে এইভাবে ব্যাখ্যা করা যায় যে, প্রকৃতপক্ষে এই ক্ষেত্রেও একটি সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রার অস্তিত্ব বর্তমান, কিন্তু উহা পদার্থটির গলনাঙ্ক তাপমাত্রার অনেক উর্ধ্বে। বস্তুতঃপক্ষে, এমন অনেক সিস্টেম আছে যাহার স্বাভাবিক চাপ ও তাপীয় অবস্থার একমুখী বহুরূপতার দৃষ্টান্ত—বিশুদ্ধ চাপ-বৃদ্ধির ফলে উহাদের ক্ষেত্রেই আবার পরিবর্তী বহুরূপতা লক্ষিত হয়। এই তথ্য একক বহুরূপতার উপরোক্ত ব্যাখ্যাকে সমর্থন করে। সুতরাং একক বহুরূপতার মূল বৈশিষ্ট্য হইল দুইটি:

(i) নির্দিষ্ট কোন রূপান্তরী তাপমাত্রার অন্তিস্থি, এবং

(ii) একটি বহুরূপ সর্বদাই অস্থায়ী হওয়ায় কেবল একমুখী রূপান্তর-ক্রিয়া।

(গ) গতিময় বহুরূপতা (Dynamic Allotropy) : এই ধরণের বহুরূপতার ক্ষেত্রে বহুরূপ দুইটি সকল তাপমাত্রাতেই অব্যবসায়িক পাশাপাশি পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে; এবং উভয়দেব পরিমাণগত পারস্পরিক অনুপাত তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল হয়।

এই শ্রেণীর বহুরূপতাব সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল  $\lambda$ -সালফার ও  $\mu$ -সালফার বিগলিত সালফারের মধ্যে এই উভয় রূপই বর্তমান থাকে; সালফারকে উত্তপ্ত করিলে উহা গলিয়া গিয়া প্রথমে একটি গাঢ় বাদামী (amber coloured) তরলে পরিণত হয়, যাহা সামান্য পরিমাণ  $\mu$ -সালফার সহ প্রায় পূর্ণাঙ্গু ১-সালফার। তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে  $\mu$ -সালফারের পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং ইহাব ফলে তরলটির বর্ণের গাঢ়তা ও সান্দ্রতা (Viscosity) ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে। অবশেষে স্ফটনাত্মক তাপমাত্রায় পৌছিয়া তরলটি প্রায় সম্পূর্ণভাবে  $\mu$ -সালফারে রূপান্তরিত হয়। সুতরাং গতিময় বহুরূপতাব মূল বৈশিষ্ট্য হইল:

(i) ইহাতে কোন সুনির্দিষ্ট রূপান্তরী তাপমাত্রা থাকে না, এবং

(ii) সকল তাপমাত্রায়ই উভয় বহুরূপ পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় একসঙ্গে থাকে।

রূপান্তরী তাপমাত্রা নির্ধারণের পদ্ধতি : যেহেতু কোন মৌলের বহুরূপ বা বহুরূপের দুইটির ভৌত ধর্মসমূহ বিভিন্ন, অতএব আশা করা যাইতে পারে যে, রূপান্তরী তাপমাত্রার পৌছিলে পদার্থটির ভৌত ধর্মের সহসা নূতনতর লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটিবে; রূপান্তরী তাপমাত্রা নির্ধারণের জন্য সচরাচর ব্যবহৃত যাবতীয় পদ্ধতির মূল নীতি ইহাই, এবং এই উদ্দেশ্যে যে ভৌত ধর্মের প্রয়োগ সর্বাধিক তাহা হইল পদার্থটির ঘনত্ব (density), বা আপেক্ষিক আয়তন (specific volume)। এই পদ্ধতিকে বলা হয় ডাইল্যাটোমেট্রিক পদ্ধতি (Dilatometric Method)



কৈশিক নল-যুক্ত একটি মোটা কাঁচনলে পরীক্ষণীয় পদার্থটির সামান্য পরিমাণ লইয়া উহার মুখ গলাইয়া বন্ধ করিয়া দেওয়া হয়। কৈশিক নলের সংযোগ-স্থল পর্যন্ত মোটা নলটির অবশিষ্টাংশ পারদ, বা অপর কোন নিষ্ক্রিয় (indifferent) তরল দ্বারা পূর্ণ করা হয়, এবং সমগ্র যন্ত্রটিকে একটি স্থিরতাপ-আধারের (Thermostat) মধ্যে রাখিয়া উহার তাপমাত্রা ধীরে ধীরে ক্রমাগত বৃদ্ধি করা হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে কৈশিক নলের মধ্যে পরীক্ষণীয় তরলটির উপরিভাগ সুসমঞ্জস-ভাবে ধীরে ধীরে উপরে উঠিতে থাকে এবং অবশেষে রূপান্তরী তাপমাত্রায় পৌঁছাইলে এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে পরিবর্তনের ফলে পদার্থটির আয়তনের সহসা পরিবর্তন ঘটে। রূপান্তর-ক্রিয়া সম্পূর্ণ হইবার পর আয়তন-বৃদ্ধির হার পুনরায় আবার সুসমঞ্জস হয়, অবশ্য পূর্বাপেক্ষা উহা সাধারণতঃ ভিন্ন হইয়া থাকে। ঠাণ্ডা করিলে উল্লিখিতরূপ পরিবর্তনের বিপরীত রূপান্তর ঘটে।

রূপান্তরী তাপমাত্রা নিরূপণের জন্য অপর যে সকল ভৌত ধর্ম ব্যবহার করা যাইতে পারে তাহা হইল পদার্থের দ্রাব্যতা (solubility), তড়িৎ-পরিবাহিতা (electrical conductivity), বাষ্প-চাপ (vapour pressure), ইত্যাদি। সাদা টিন ও ধূসর টিনের রূপান্তরী তাপমাত্রা এক চমকপ্রদ পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হইয়াছে; কোন টিন-লবণের জলীয় দ্রবণে নিমজ্জিত অবস্থায় সাদা ও ধূসর টিনের তড়িৎদ্বার-বিভব (electrode potential) যে তাপমাত্রার পরস্পর সমান হয়, তাহাই উহাদের রূপান্তরী তাপমাত্রা।

### রূপান্তরী তাপমাত্রা ও গলনাংক তাপমাত্রার তুলনা :

ব্যাপক অর্থে, কোন পদার্থের রূপান্তরী তাপমাত্রাকে উহার গলনাংক, বা স্ফুটনাংক তাপমাত্রার সমপর্যায়ভূক্ত মনে করা যাইতে পারে, কারণ, যে কোন পদার্থের গলন, বা বাষ্পীভবন বস্তুতঃপক্ষে এক প্রকার পরাবর্ত্য (reversible) রূপান্তর, বা দশা-পরিবর্তন মাত্র। সাধারণতঃ উভয়ের মধ্যে যে ঐক্য গণ্য করা হয় তাহা নিতান্তই একটি প্রচলিত ধারণা মাত্র; মূলগতভাবে উভয়ের মধ্যে কোন পার্থক্য নাই। এই বিষয়ে নিম্নলিখিত তথ্যসমূহ বিশেষভাবে লক্ষণীয়।

(i) গলনাংক তাপমাত্রা, বা রূপান্তরী তাপমাত্রা য পদার্থের উভয় রূপই সমান হারী, এবং উহাদের বাষ্প-চাপ পরস্পর সমান বলিয়া উহা একত্রে সহ-অবস্থান কবিত্তে পারে।

(ii) নির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় গলনাংক ও রূপান্তরী তাপমাত্রার মান সর্বদাই সুনির্দিষ্ট, এবং বাহ্যিক চাপ পরিবর্তনের ফলে উহাদের পরিবর্তন একই নিয়মে ঘটিয়া থাকে।

(iii) এক বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে রূপান্তরকালে, অথবা কোন দ্রবটির বিগলন-কালে তাপের উত্ত্ব বা শোষণ ঘটে, এবং সাধারণতঃ আয়তনের কোন-না-কোন পরিবর্তন লক্ষিত হয়।

(iv) যে কোন বহুরূপকে রূপান্তরিত তাপমাত্রার উপরে বা নীচে অতি-উত্তপ্ত (superheated) বা অতি-শীতল (supercooled) করা সাধারণতঃ সহজেই সম্ভব হয়, কিন্তু গলনাংকের নীচে কোন

তরলকে অভি-শীতল করা অপেক্ষাকৃত কঠিন, গলনাংকেব উর্দ্ধে কোন কঠিনকে অতি উত্তপ্ত করা আরও কঠিন (প্রায় অসম্ভব)।

(৭) কোন পদার্থে কিছু অবিভুক্ত দ্রবীভূত থাকিলে উহার গলনাংক হ্রাস পায় এবং উহার দ্রুপাস্তরী তাপমাত্রাও অবশ্যই পরিবর্তিত হয়। এই উভয় পরিবর্তনই একই নিয়মানুসারে ঘটে (অর্থাৎ, যে দশটি উচ্চতর তাপমাত্রায় দ্রাব্য, ত্রাব্য পদার্থটি যদি তাহাতে দ্রবীভূত হয় তাহা হইলে দ্রুপাস্তরী তাপমাত্রা হ্রাস পায়, — অন্তর্গত ইহাব বিপরীত ঘটনা ঘটে)।

### কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ (Specific Heats of Solids)

দ্যালোঁ ও পেতী সূত্র (Dulong and Petit's Law) : ১৮১৭ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী দ্যালোঁ ও পেতী যৌথভাবে একটি অতি সহজ সূত্র আবিষ্কার করেন। যে-কোন কঠিন মৌলের পারমাণবিক ওজন ও আপেক্ষিক তাপের গুণফল সর্বক্ষেত্রেই মোটামুটিভাবে প্রায় ৬.৪ হইয়া থাকে, অর্থাৎ

$$\text{পারমাণবিক ওজন} \times \text{আপেক্ষিক তাপ} = 6.4 \text{ (প্রায়)} \quad (61)$$

পারমাণবিক ওজন ও আপেক্ষিক তাপের গুণফলকে বলা হয় পারমাণবিক তাপ (atomic heat) ; সুতরাং দ্যালোঁ ও পেতী সূত্রটিকে অনেক সময় এইভাবেও প্রকাশ করা হয় : সকল কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপের মান ধ্রুবক এবং উহা ৬.৪-এর প্রায় সমান। এই সূত্রটি হইতে বুঝা যায়, সকল কঠিন মৌলের পরমাণুর তাপীয় ক্ষমতা (thermal capacity) সমান। কয়েকটি কঠিন

#### কয়েকটি মৌলের পারমাণবিক তাপ

মৌল	পারমাণবিক ওজন	আপেক্ষিক তাপ	পারমাণবিক তাপ
লিথিয়াম	6.94	0.9408	6.53
সোডিয়াম	22.997	0.283	6.5
অ্যালুমিনিয়াম	27.1	0.2142	5.81
পটাসিয়াম	39.1	0.166	6.5
কপার	63.57	0.0928	5.88
আবোডিন	126.9	0.0541	6.9
সোড	197.9	0.0304	6.25
লেড	207.2	0.0305	6.52
ইউরেনিয়াম	238.5	0.0277	6.61
সিলভার	267.88	0.0559	6.0

মৌলের ক্ষেত্রে পারমাণবিক তাপের মোটামুটি ধ্রুবক প্রকৃতি নিষ্কর তালিকার দেখানো হইয়াছে। বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তালিকার প্রদর্শিত মৌলগুলিব

পারমাণবিক ওজন 7 হইতে 238 পর্যন্ত বিস্তৃত হইলেও উহাদের পারমাণবিক তাপের মান পরস্পর প্রায় সমান।

**তৃত্বীয় আলোচনা:** আবিষ্কারকল্প কর্তৃক এই সূত্রটি যদিও সাধারণ পরীক্ষামূলকভাবে স্থিরীকৃত হইয়াছিল, কিন্তু পরবর্তীকালে বিজ্ঞানী বোল্টজ্‌মান ( Boltzmann ) ইহাকে কতকটা ভািতিক ভিত্তির উপরে প্রতিষ্ঠিত করেন। কঠিন মৌলের সংগঠক পরমাণুগুলি উহাদের গড় অবস্থানের উভয় পার্শ্বে সম-ভাবে স্পন্দিত হয়, এই অনুমানের ভিত্তিতে বোল্টজ্‌মান গভীর তত্ত্বের সাহায্যে এই সূত্রটিকে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন।

যেহেতু, প্রত্যেক কণ্মনকে তিনটি সংঘটকে ভাগ করা যায় এবং যেহেতু প্রত্যেক সংঘটকের শক্তি দুইপ্রকার, যথা—গতিশক্তি ও স্থানান্তর শক্তি ( Kinetic energy and potential energy ), সেহেতু মৌলের প্রত্যেকটি স্ফটিক পরমাণুর শক্তির সাঙ্কুল্যে ছয়টি স্বাভিত্ত্য-মাত্রা ( Degree of Freedom ) আছে। প্রত্যেক স্বাভিত্ত্য-মাত্রার শক্তি  $\frac{1}{2} RT$  (পৃ: ১৭), সুতরাং সমগ্র স্ফটিকের শক্তি হইবে  $3RT$  ( $= 6 \times \frac{1}{2} RT$ ) এবং পারমাণবিক তাপ হইবে  $3R=6 \text{ Cal}$ .

**দ্যালোঁ ও পেতী সূত্রের ব্যতিক্রম:** অপেক্ষাকৃত কম পারমাণবিক ওজন ও যথেষ্ট উচ্চ গলনাংকবিশিষ্ট কিছু কিছু মৌল, যথা কার্বন, বোরন, বেরীলিয়াম ও সিলিকনের ক্ষেত্রে দ্যালোঁ ও পেতী সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না; সাধারণ তাপমাত্রার উহাদের পারমাণবিক তাপের মান দ্যালোঁ ও পেতী সূত্রানুযায়ী মান অপেক্ষা অনেক কম,—যথাক্রমে 1.37, 2.64, 3.4 ও 4.75। অবশ্য এই মৌলগুলির পারমাণবিক তাপের মান তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে অতি দ্রুত বৃদ্ধি পায় এবং যথেষ্ট উচ্চ তাপ-মাত্রার উহার মান প্রায় 6-এর কাছাকাছি পৌঁছায়; অন্ত্যান্ত মৌলের ক্ষেত্রে এইরূপ ঘটে না। সুতরাং বলা যাইতে পারে যে, এই মৌলগুলি দ্যালোঁ ও পেতী সূত্রের প্রকৃত ব্যতিক্রম নহে এবং ইহাদের ক্ষেত্রে সূত্রটি উচ্চতর তাপমাত্রার প্রযুক্ত হয় এইমাত্র।

নিম্ন তাপমাত্রার মৌলের আপেক্ষিক তাপের তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তন সতাই বিস্ময়কর। তাপমাত্রা অবনমনের সহিত সকল মৌলেরই আপেক্ষিক তাপ হ্রাস পায় এবং চরম শূন্য তাপমাত্রার নিকটে আপেক্ষিক তাপও শূন্য হইবার প্রবণতা দেখা যায়। আইনফাইন প্লাঙ্কের কোয়ান্টাম তত্ত্বের ভিত্তিতে এই তথ্যের অতি সম্ভাবজনক ব্যাখ্যা দিয়াছিলেন। নান্‌উ, লিওমান, ডিবাঈ প্রমুখ পরবর্তী বৈজ্ঞানিকগণ এই তত্ত্বকে এতদূর নিখুঁত পর্যায়ে উন্নীত করিয়াছিলেন যে, 1912 খ্রীষ্টাব্দে জীনস্ মন্তব্য করেন: “নিম্ন তাপমাত্রার আপেক্ষিক তাপের ব্যাখ্যার

কোয়ান্টাম তত্ত্বের প্রয়োগ স্বাভাবিকতার এবং পরীক্ষামূলক সত্যতার বিচারে চূড়ান্ত পর্যায়ে পৌঁছিয়া গিয়াছে বলিয়া মনে হয়।”

**আণবিক তাপ :** কপ্ সূত্র (Molecular Heat ; Kopp's Rule) : আপেক্ষিক তাপ সম্বন্ধীয় উল্লিখিত তথ্যটিকে গ্রন্থমান (Neumann), জুল (Joule), কপ্ (Kopp) প্রমুখ বিজ্ঞানীরা ব্যাপক অর্থে বিভিন্ন যৌগের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করিয়া প্রমাণিত করেন যে, যে-কোন কঠিন যৌগের আণবিক তাপ (আণবিক ওজন  $\times$  আপেক্ষিক তাপ) উহার সংগঠক পরমাণুসমূহের পারমাণবিক তাপের সমষ্টির মোটামুটি সমান। এই সূত্রটিকে সাধারণতঃ কপ্ সূত্র (Kopp's Rule), বা গ্রন্থমান সূত্র (Neumann's Rule) বলা হয়। উল্লিখিত সূত্রটি মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য মাত্র, এবং অনেক অধাতব মৌলের ও অস্বাভাবিক নিম্ন পারমাণবিক তাপসম্পন্ন মৌলের (যথা C, Si, ইত্যাদি) ক্ষেত্রে পারমাণবিক তাপ 6.4 অপেক্ষা অনেক কম হয়।

### স্ফটিক-আকার ও রাসায়নিক গঠন

(Crystal Structure and Chemical Constitution)

**মিটশারলিসের সমাকৃতি-সূত্র (Mitscherlich's Law of Isomorphism) :** যে সকল পদার্থ একই আকারের স্ফটিক গঠন করে তাহাদের সমাকৃতি (isomorphous) পদার্থ বলা হয়। মিটশারলিসের সমাকৃতি-সূত্র (1819) অল্প কথায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় : দুইটি সমাকৃতি যৌগের রাসায়নিক গঠন (Chemical formula) অনুরূপ। অনুরূপ গঠনের যৌগসমূহের মধ্যে সমাকারিত্বের দৃষ্টান্ত হিসাবে বিজ্ঞানী মিটশারলিস ক্ষার-ধাতুসমূহের কসফেট ও আর্সেনেট যৌগ সম্বন্ধে বিশেষভাবে পরীক্ষা-নিরীক্ষা করিয়াছিলেন। অবশ্য সমাকৃতি যৌগের আরও বহু দৃষ্টান্ত যথেষ্ট সুপরিচিত ; যেমন—সাধারণ অ্যালুম (common alum), ফেরিক অ্যালুম (ferric alum) ও ক্রোম অ্যালুম (chrome alum) যৌগ তিনটির রাসায়নিক গঠন একই রূপ, অর্থাৎ  $K_2SO_4$ ,  $M_2(SO_4)_3$ ,  $24H_2O$ , এবং উহার। ঘন-বর্গীয় সিস্টেমের (cubic system) অষ্টভূজ অষ্টভল্লী (octahedral) সমাকৃতি স্ফটিকাকারে গঠিত হয়। জিঙ্ক, আয়রন ইত্যাদি ধাতুর সালফেট যৌগসমূহ ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ইত্যাদি) একই আকারের স্ফটিক গঠন করে।

**সমাকৃতি সূত্রের ঐতিহাসিক গুরুত্ব :** মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে সমাকৃতি সূত্রের প্রয়োগ বিশেষ সহায়ক হইয়াছিল। এই পুস্তকের বর্তমানে পঞ্চবিংশতিতম অধ্যায়ে এই বিষয়ে বিশদ আলোচনা করা হইয়াছে।

রসায়নের অগ্রগতির প্রাথমিক স্তরে সমাকৃতি সূত্রের অবদান যদিও যথেষ্ট, তথাপি পরবর্তী গবেষণার দেখা গিয়াছে যে, ইহা বহুক্ষেত্রেই সঠিকভাবে খাটে না, ইহার নানা ব্যতিক্রম আছে। বস্তুতঃ আধুনিক রসায়নে সমাকৃতি সূত্রের বিশেষ কোন গুরুত্ব বা প্রয়োজন নাই, যদিও ইহার ঐতিহাসিক গুরুত্ব অনস্বীকার্য।

### এক্স-রশ্মির সাহায্যে স্ফটিক গঠন নির্ধারণ

(X-ray Analysis of Crystal Structure)

অতি প্রাচীনকাল হইতেই দার্শনিক, পণ্ডিত ও বিজ্ঞানীগণ বিভিন্ন ধরনের স্ফটিকের গঠন-বৈশিষ্ট্যের প্রতি বিশেষভাবে আকৃষ্ট হইয়াছিলেন এবং উহাদের আভ্যন্তরীণ গঠন সম্বন্ধে নানাবিধ কল্পনা-কল্পনা করিয়াছিলেন। তৎকালীন পণ্ডিত ও মনীষিরা বিচক্ষণতার সহিত ঠিকই অনুমান করিয়াছিলেন যে, পদার্থের আভ্যন্তরীণ গঠন-বিজ্ঞানে কোন-না-কোন প্রকার ত্রিমাত্রিক পৌনঃপুনিক নকশার সমতাই স্ফটিক-গঠনের মূল কারণ। পরবর্তীকালে ফন্ লাউয়ে (Von Laue, 1912), ডব্লু. এইচ. ব্রাগ (W. H. Bragg) ও ডব্লু. এল ব্রাগ (W. L. Bragg, 1913), পি ডিবায়ে (P. Debye, 1916) প্রভৃতি বিজ্ঞানীরা এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে এই সমস্যার সুষ্ঠু সমাধান করিতে সফল হন।

স্ফটিকের বহিরাবৃত্তির জ্যামিতিক বৈশিষ্ট্য, যথা উহার আকার, দুই-তল-মধ্যস্থ কোণ (Interfacial angle), ইত্যাদি লক্ষ্য করিয়া যাবতীয় স্ফটিককে সাতটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে; নিম্নলিখিত তালিকায় উহাদের পরিচয় প্রদত্ত হইল। যে-কোন স্ফটিকের আকৃতিগত বৈশিষ্ট্য তিনটি সরলরেখার সাহায্যে প্রকাশ করা যায়, যাহারা পরস্পর লম্ব হইতে পারে, আবার না-ও হইতে পারে; স্ফটিকের তলগুলি ও দুই-তল-মধ্যস্থ কোণগুলিকে এইরূপ একটি আপেক্ষিক কাঠামো (Frame of reference)-র সাহায্যে সহজেই প্রকাশ করা যাইতে পারে; অক্ষ তিনটির একক দৈর্ঘ্যকে যথাক্রমে  $a$ ,  $b$  ও  $c$ , এবং উহাদের :সংযোজী কোণ তিনটিকে যথাক্রমে  $\alpha$ ,  $\beta$  ও  $\gamma$  বলা হয়।

কোন স্ফটিকের কেবলমাত্র বাহ্যিক আকৃতি দেখিয়াই উহা কোন শ্রেণীভুক্ত তাহা সঠিক নির্ণয় করা অত্যন্ত কঠিন। দৃষ্টান্তরূপে, সোডিয়াম ক্লোরাইড ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত বলিয়া ইহা সাধারণতঃ ঘন-বর্গীয় স্ফটিক গঠন করে, কিন্তু ইউরিয়ার উপস্থিতিতে জলীয় দ্রবণ হইতে ক্রিস্টালাইজ করিলে উহার অষ্টভুজীয় স্ফটিক পাওয়া যায়। অবশ্য এই উভয় আকারই ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত; 111-তলগুলির (Fig 27 দ্রষ্টব্য) অতি হৃদয় ফলে ঘন-বর্গীয় শ্রেণীর স্ফটিক অষ্টভুজ আকারে পরিণত হয় (24b নং চিত্র)। স্ফটিকের বাহ্যিক আকার উহার স্ফটিক-গঠন-প্রকৃতির (crystal habit) উপরে নির্ভরশীল। যেমন, যদি কোন স্ফটিক কোন একটি

শ্রেণী	অক্ষ	কোণ	উদাহরণ
1. ঘন-বর্গীয় (Cubic)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	বক সল্ট, হীকক, স্লুবোপ্পায়, আলাবসমূহ ও গ্যানেট।
2. চতুস্তলীয় (tetrahedral)	$a=b ; c$	„	সাদা টিন, জারকন ও পটা- শিয়াম কেরোসারানাইড।
3. অর্ধোয়নিক (orthorhombic)	$a ; b ; c$	„	রত্নিক সালফার, পটাশিয়াম নাইটেট ও আর্থোডিন।
4. মনোক্লিনিক (monoclinic)	„	$\alpha=\gamma=90^\circ ;$ $\beta \neq 90^\circ$	মনোক্লিনিক সালফার, বোয়াক্স সোডিয়াম ক্যাবনেট।
5. বর্ষোকেড্রাল (rhombohedral)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	ক্যালসাইট, সোডিয়াম নাইটেট ও কোয়ার্টজ।
6. ষড়তলীয় (Hexagonal)	$a=b, c$	$\alpha=\beta=90^\circ ;$ $\gamma=120^\circ$	বেরল ও গ্রাফাইট।
7. ট্রাইক্লিনিক (triclinic)	$a ; b, c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	কপার সালফেট ও পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট।

বিশেষ অক্ষ বরাবর অধিক বৃদ্ধি পায়, তাহা হইলে ফটিকটি যে শ্রেণীভুক্তই হউক না কেন উহা সূঁচের মত দীর্ঘাকার হইবে। সুতরাং, কোন্ নির্দিষ্ট ফটিক কোন্ শ্রেণীভুক্ত তাহা নির্ধারণ করিতে হইলে র তলসমূহের অবস্থান-বৈশিষ্ট্য এবং আন্তঃ-তলীয় কোণের পরিমাপ করা প্রয়োজন ; ফটিকের বাহ্যিক জ্যামিতিক আকৃতি দেখিয়া উহার শ্রেণী-বৈশিষ্ট্য নির্ণয়ের চেষ্টা সাধারণতঃ বিশেষ ফলপ্রসূ হয় না।

**সংগঠন-কাঠামো ও একক-মূলখণ্ড (Space Lattice and Unit Cell) :**  
ফটিকের আভ্যন্তরীণ গঠন-প্রকৃতি বুঝিবার সুবিধার্থে উহাকে কতকগুলি সুনির্দিষ্ট

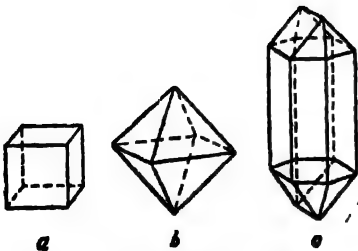


Fig. 24a—ঘনতল, ত্রিভুজ ও ষড়তল  
a, NaCl ; b কটকিরি ; c KNO<sub>3</sub>

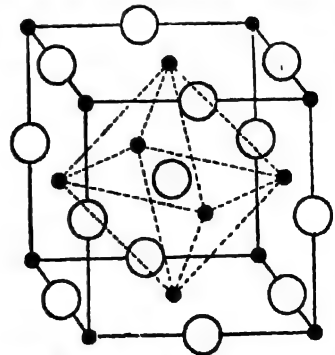


Fig. 24b—একই ফটিকের অন্তর্লীণ বা  
ঘনতলীয় আকার ধারণ।

বিন্দুর সুবিশুদ্ধ সমাবেশরূপে কল্পনা করা হয় ; ঐ বিন্দুগুলিতে স্ফটিক-গঠনকারী পদার্থের এক-একটি মূল-একক অবস্থান করে। বিন্দুগুলির এইরূপ সুসম্বন্ধ বিজ্ঞাসকে স্ফটিকটির ত্রিমাত্রিক সংগঠন-কাঠামো (three dimensional space lattice) (25 নং চিত্র) বলা হয় এবং বিভিন্ন পরমাণু, বা পরমাণু-কোষ এইরূপ সংগঠন-কাঠামোর বিভিন্ন বিন্দুতে বিস্তৃত হইয়া স্ফটিকটির বাস্তব রূপ পরিগ্রহ করে। কোন নির্দিষ্ট বিন্দুর ভিতর দিয়া যে তিনটি আপেক্ষক অক্ষের অস্তিত্ব কল্পনা করা হয়, উহারা ঐ বিন্দুটির সবচেয়ে কাছাকাছি বিন্দুগুলিকে যুক্ত করে এবং অক্ষগুলির সমান্তরাল বিভিন্ন

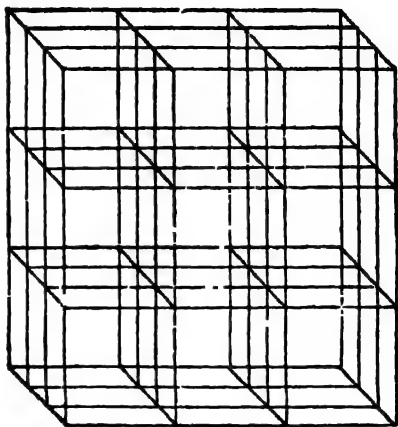


Fig. 25—সংগঠন কাঠামো।

রেখা বিন্দুগুলির মধ্যে পরস্পর সংযোগ-সাধন করে। এইভাবে সমগ্র সংগঠন-কাঠামোটি বহুসংখ্যক ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র অংশে বিভক্ত হয় ; এইরূপ এক-একটি অংশকে বলা হয় একক-মূলখণ্ড (Unit cell)। ঘনবর্গীয় শ্রেণীভুক্ত স্ফটিকের ক্ষেত্রে একক-মূলখণ্ড ঘন-বর্গীয় আকৃতিবিশিষ্ট। একক-মূলখণ্ডের মধ্যে স্ফটিক গঠনকারী পদার্থের অণু বা পরমাণুসমূহ এমনভাবে বিস্তৃত থাকে যে, সমগ্র স্ফটিকটিকেই একক-মূলখণ্ডের পরিবর্তিত রূপ বলিয়া মনে করা যাইতে পারে।

**ঘন-বর্গীয় শ্রেণী (The Cubic System) :** যাবতীয় শ্রেণীর মধ্যে ঘন-বর্গীয় শ্রেণীর স্ফটিকের সংগঠন-কাঠামোই সর্বাধিক সরল ; এই ক্ষেত্রে অক্ষ তিনটি পরস্পর সমকোণী ও সমদৈর্ঘ্য-বিশিষ্ট হইয়া থাকে (26নং চিত্র)। এইরূপ ত্রিমাত্রিক কাঠামোর কৌণিক বিন্দুগুলিতে অণু বা পরমাণুসমূহ বিভিন্ন বিজ্ঞাসে

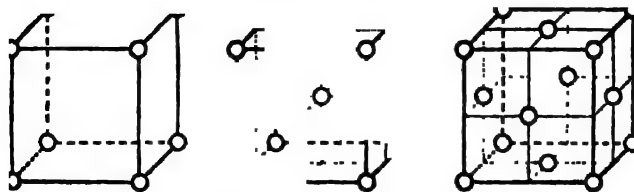


Fig. 26—তিন প্রকারের ঘনবর্গীয় মূলখণ্ডের একক।

সজ্জিত হইতে পারে ; এবং, এই ভাবে বিভিন্ন ধরনের ঘন-বর্গীয় সংগঠন-কাঠামো

রচিত হইতে পারে। জ্যামিতিক বিচারে দেখানো যাইতে পারে যে, সর্বাধিক মাত্র তিন রকম ঘন-বর্গীয় সংগঠন-কাঠামোর উৎপত্তি সম্ভবপর ( 26নং চিত্র ) ; যেমন—

(ক) সরল ঘন-বর্গীয় কাঠামো ( Simple cubic lattice ) : ইহাতে পরমাণুসমূহ একক-মূলখণ্ডের আটটি কোণিক বিন্দুতে অবস্থান করে।

(খ) কেন্দ্রবর্তী ঘন-বর্গীয় কাঠামো ( Body-centred cubic lattice ) : ইহাতে প্রতিটি একক-মূলখণ্ডের আটটি কোণিক বিন্দু ছাড়া উহার কেন্দ্রেও পরমাণু অবস্থান করে ( ইহাকে সাধারণতঃ সিজিম্বাম ক্লোরাইড গঠন বলা হয় )।

(গ) তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামো ( Face-centred cubic lattice ) : ইহাতে সরল ঘন-বর্গীয় কাঠামোর আটটি কোণিক বিন্দু ব্যতীত ছয়টি পৃষ্ঠতলের প্রত্যেকটির কেন্দ্রেও পরমাণু অবস্থান করে ( সোডিয়াম ক্লোরাইড গঠন )।

এতদ্ব্যতীত একাধিক সরল কাঠামো পরস্পরের মধ্যে অনুপ্রবিষ্ট হইয়া নানা রকম জটিল কাঠামো গঠিত হইতে পারে এবং উহাদের অনেক ক্ষেত্রেই কোন-কোন কোণিক বিন্দু পর্যায়ক্রমিকভাবে খালি থাকিয়া যায় ; যেমন—হীরকের জটিল ঘন-বর্গীয় কাঠামো দুইটি তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামোর পারস্পরিক সমাবেশে গঠিত হইয়াছে, এইরূপ মনে করা যাইতে পারে।

যে-কোন স্ফটিকের কোন নির্দিষ্ট পৃষ্ঠতল অক্ষ তিনটি দ্বারা যে তিন বিন্দুতে ছেদিত হয়, মূলবিন্দু ( origin ) হইতে তাহাদের দূরত্বের অন্তোস্তক-(reciprocal) মান দ্বারা ঐ পৃষ্ঠতলটিকে সূচিত করা হয়। এই মানসমূহ সর্বদাই মূলদ সংখ্যা

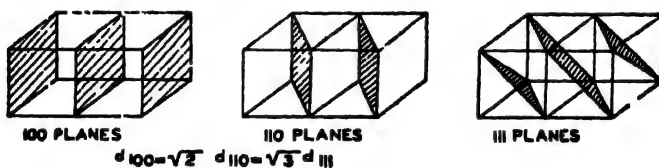


Fig. 27—ঘনবর্গীয় স্ফটিকের বিভিন্ন পৃষ্ঠতল।

( ছোট ঘনাত্মক পূর্ণসংখ্যা ) হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, 111 ( যাহাকে ২০১ ২২ এক-এক-এক ) বলিলে সেই তলটিকে বুঝায় যাহা অক্ষ তিনটিকে একক দূরত্বে ছেদ করে ( 27 নং চিত্র )। অনুরূপভাবে, 110 বলিলে সেই তলটিকে বুঝায় যাহা  $x$  ও  $y$  অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে ও  $z$  অক্ষের সমান্তরাল থাকে। যে তলটি  $x$ -অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে ও অপর দুইটি অক্ষের সহিত সমান্তরাল থাকে তাহাকে 100 দ্বারা প্রকাশ করা হয় ( 27 নং চিত্র )।

স্ফটিকের মাধ্যমে এক্স-রশ্মির বিচ্ছুরণ ( Diffraction of X-rays by Crystals ) : কোন স্ফটিকের মধ্য দিয়া এক্স-রশ্মিওচ্ছ প্রবাহিত করিলে সেই



রশ্মিপথে অবস্থিত প্রতিটি পরমাণু এক-একটি বিচ্ছুরণ-কেন্দ্রের (scattering centre) দ্বারা আচরণ করে এবং সৌণ রশ্মি (secondary rays) বিকিরণ করে। বিচ্ছুরিত রশ্মিসমূহের কতকাংশ বিশেষ বিশেষ কোণে পরস্পর মিলিত হইয়া পারস্পরিক শক্তি বৃদ্ধি করে এবং অপরাংশ পরস্পর প্রতিহত হইয়া বিলুপ্ত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় বিচ্ছুরণ। বিচ্ছুরণের প্রকৃতি পর্যবেক্ষণ করিয়া ক্ষটিকের আভ্যন্তরীণ গঠনের চিত্ররূপ পাওয়া সম্ভব হয়।

এই বিষয়টি ব্রাগ পদ্ধতির (Bragg method) সাহায্যে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে পারে, যাহা ২৪ নং চিত্রে লৈখিকভাবে প্রদর্শিত হইয়াছে। আপতিত এক্স-রশ্মির তরঙ্গ-অগ্রভাগ, AB, ক্ষটিকের পর্যায়ক্রমিক স্তরগুলিতে প্রতিফলিত হয়। ধরা যাক, প্রতিফলিত তলের আপেক্ষিকে আপতন-কোণ ও প্রতিফলন কোণের মান হইল  $\theta$ । প্রথম ও দ্বিতীয় স্তর হইতে প্রতিফলিত রশ্মিগুণ, অর্থাৎ যথাক্রমে OA' ও O'B', পরস্পরের শক্তি-বৃদ্ধি করিবে যদি উভয়েই একই দশায় থাকে, অর্থাৎ উহাদের পথ-দৈর্ঘ্যের ব্যবধান যদি তরঙ্গ-দৈর্ঘ্যের কোন পূর্ণ গুণিতক হয়। এইক্ষেত্রে, পথ-দৈর্ঘ্যের ব্যবধান হইল  $BO'B' - AOA' = O'P + O'Q$  (যেহেতু, OP ও OQ যথাক্রমে O'B ও O'B'-এর উপর লম্ব)  $= OO' \sin POO' + OO' \sin QOO' = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$  (d হইল পর্যায়ক্রমিক স্তরগুলির মধ্যবর্তী ব্যবধান)। সুতরাং বিচ্ছুরিত রশ্মিসমূহের সম-দশায় থাকিবার শর্ত হইল :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots \dots \dots (6.2)$$

ইহাই বিখ্যাত ব্রাগ সমীকরণ (Bragg Equation)। এই সমীকরণটিতে n হইল যে-কোন পূর্ণ সংখ্যা, য হার প্রকৃত মানকে প্রতিফলনের ক্রম (order of reflection) বলা হয়।

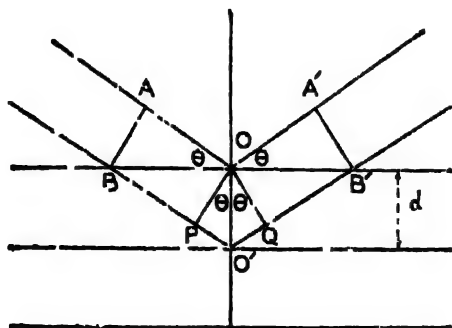


Fig 28 : ব্রাগ-পদ্ধতির প্রতিপাদন

ব্রাগ পদ্ধতিতে রক-সল্টের ক্ষটিক-গঠন নির্ণয় (1913) (Crystal Structure of Rock Salt (NaCl) by the Bragg Method (1913) :—

বিজ্ঞানীজন ডব্লু. এইচ. ব্রাগ (W. H. Bragg) এবং তাঁহার ছেলে ডব্লু. এল. ব্রাগ (W. L. Bragg) কর্তৃক রক-সল্টের খটিক গঠন নির্ণয়ের পদ্ধতিটি ঐতিহাসিক

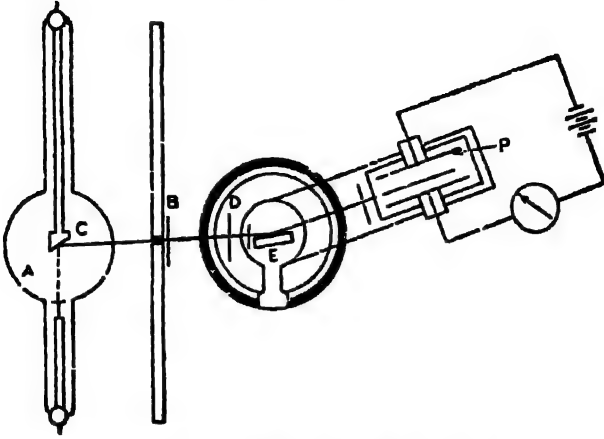


Fig. 29—এক্স-রশ্মি বিচ্ছুরণের ব্রাগ যন্ত্র

গুরুত্ব লাভ করিয়াছে এই কারণে যে, তৎকালীন নবাবিষ্কৃত এক্স-রশ্মির প্রয়োগের ইহাই ছিল প্রথম উল্লেখযোগ্য সাফল্য। ২৯ নং চিত্রে ব্রাগের ব্যবহৃত যন্ত্রের নক্সা প্রদর্শিত হইল। এই যন্ত্রে একটি ঘূর্ণায়মান পাটাতনের কেন্দ্রে একটা একক-খটিক (single crystal) স্থাপন করা হয়। রোডিয়াম ধাতু-নির্মিত লক্ষ্যবস্তু হইতে উৎপন্ন এক-বর্ণী (monochromatic) এক্স-রশ্মিগুচ্ছ ঐ খটিকটির উপরে আপতিত করা হয় এবং প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছকে ইলেক্ট্রোমিটারের সহিত সংযুক্ত একটি আয়ন প্রকোষ্ঠে (ionisation chamber) প্রবেশ করানো হয়। ইলেক্ট্রো-মিটারের বিক্ষেপ (deflection) লক্ষ্য করিয়া প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছের প্রাবল্য (intensity) নির্ধারণ করা যায়।

বিজ্ঞানী ব্রাগ যান্ত্রিক ব্যবস্থায় খটিকটিকে ঘুরাইয়া এক্স-রশ্মির বিভিন্ন আপতন কোণের ক্ষেত্রে ইলেক্ট্রোমিটারের বিক্ষেপের বিভিন্নতা পরিমাপ করেন। এইরূপ

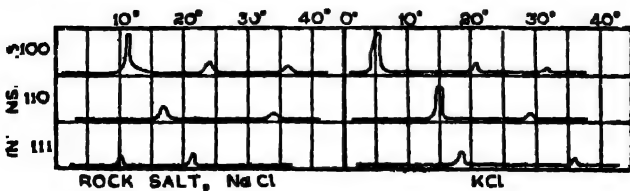


Fig. 30—NaCl ও KCl এর ক্ষেত্রে ব্রাগ-প্রাবল্যের বৈশিষ্ট্য

পরীকার ফলাফল ৩০ নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে; এখানে ইলেক্ট্রোমিটারের

বিশ্লেষণ হইতে গণনা-কৃত প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছের প্রাবল্যের সহিত আপতিত ও প্রতিফলিত রশ্মিগুচ্ছের মধ্যবর্তী কোণ, অর্থাৎ আপতন কোণের বিত্তন মানের সহিত বিন্দুগত করা হইয়াছে। স্পষ্টতঃই বুঝা যাইতেছে যে, ফটিকটিকে দুরাইবার সমর আপতন-কোণের কোন কোন নির্দিষ্ট মানের ক্ষেত্রে ভীষ বিচ্ছুরণ ঘটে, এবং ফটিকটির এইরূপ অবস্থানের ক্ষেত্রে ভাগ সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

আমরা জানি, NaCl ফটিক ঘনবর্গীয় জেলীভূত। এইরূপ ফটিকের 100 ভলসমূহের আন্তঃভলীয় ব্যবধানকে যদি একক ধরা হয়, তাহা হইলে 111 ও 110 ভলসমূহের আন্তঃভলীয় ব্যবধানের মান সরল, কেন্দ্রবর্তী ও তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় কাঠামোর ক্ষেত্রে বিভিন্ন হইবে। উহাদের মান নিম্নের তালিকায় দেওয়া হইল। ভাগের পরীক্ষালব্ধ গ্রাফ হইতে দেখা যায় যে, বিভিন্ন তলের ক্ষেত্রে বিভিন্ন আপতন কোণে প্রাবল্যের মান সর্বাধিক হয়; এই কলাফলের ভিত্তিতে ভাগ সমীকরণের সাহায্যে বিভিন্ন তলের মধ্যে আন্তঃভলীয় ব্যবধান গণনা করা যায়।

কাঠামোর প্রকৃতি	$d_{110}/d_{100}$	$d_{111}/d_{100}$
সরল ঘন-বর্গীয়	0.707	0.577
কেন্দ্রবর্তী ঘন-বর্গীয়	1.414	0.577
তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয়	0.707	1.154
পরীক্ষালব্ধ মান		
সোডিয়াম ক্লোরাইড	0.71	1.15
পটাশিয়াম ক্লোরাইড	0.71	0.58

তালিকার প্রদত্ত গণনা-লব্ধ ও পরীক্ষালব্ধ মান তুলনা করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, রক-সল্টের ফটিক তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় জেলীভূত।

ভাগের বর্ণালী হইতে আর একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য জানা যায়; 111 তলের ক্ষেত্রে প্রথম-ক্রম (first-order) প্রতিফলন (অর্থাৎ, বাহার ক্ষেত্রে  $n=1$ ) অভ্যন্ত ক্ষীণ হয় আবার KCl-এর ক্ষেত্রে ইহার কোনরূপ অস্তিত্বই লক্ষিত হয় না। বাস্তব পরীক্ষা-লব্ধ এইরূপ কলাফল সোডিয়াম ক্লোরাইডের 31 নং চিত্রে প্রদর্শিত গঠনের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ;  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নসমূহের তলকেন্দ্রিক ঘন-বর্গীয় দুইটি পৃথক বিস্তার এমনভাবে পরস্পরের মধ্যে অনুপ্রবিষ্ট থাকে যে, প্রত্যেকটি  $\text{Na}^+$  আয়ন সমদূরবর্তী ছয়টি  $\text{Cl}^-$  আয়ন দ্বারা, ও বিপরীতভাবে প্রত্যেকটি  $\text{Cl}^-$  আয়ন সমদূরবর্তী ছয়টি  $\text{Na}^+$  আয়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে। 31নং চিত্রে স্পষ্ট দেখা যায়, 100 ও 101 তলগুলিতে সমসংখ্যক  $\text{Na}^+$  আয়ন ও  $\text{Cl}^-$  আয়ন রহিয়াছে, কিন্তু 111 তলগুলি

পর্যায়ক্রমিকভাবে কেবলমাত্র  $\text{Na}^+$  আয়ন অথবা  $\text{Cl}^-$  আয়নে গঠিত। এইজন্যই দেখা যায় ১১১  $\text{Na}^+$ —ভলসমূহ হইতে প্রতিফলন যখন সম-দলার থাকে, তখন

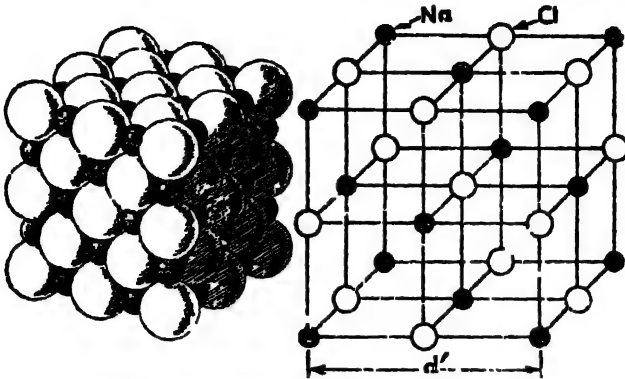


Fig. 31—রক স্টের গঠন, যেসকল এক্স-রে বিশ্লেষণ দ্বারা জানা গিয়াছে

[ প্রকৃত রূপ : ঐগিকের চিত্র;  $\text{Cl}^-$ , বড় গোলক;  $\text{Na}^+$ , ছোট গোলক; ডাইনে দিক ]

১১১  $\text{Cl}^-$  — ভলসমূহের প্রতিফলন  $\text{Na}^+ \rightarrow$  প্রতিফলনের ভুলনার  $90^\circ$  পরিমাণ দশাবহির্ভূত হইয়া পড়ে, এবং এইজন্যই  $\text{NaCl}$  ফটিকের ক্ষেত্রে প্রথম-ক্রম প্রতিফলন পারস্পরিক প্রতিবন্ধকতার (interference) ফলে অত্যন্ত ক্ষীণ হয়।

$\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নসমূহের বিচ্ছুরণ-ক্ষমতা পুরাপুরি সমান নহে; এইজন্যই উহাদের পারস্পরিক অসম্পূর্ণ প্রতিবন্ধকতার ফলে অত্যন্ত ক্ষীণ প্রকৃতির প্রথম-ক্রম প্রতিফলন লক্ষিত হয়। কিন্তু  $\text{KCl}$  এর ক্ষেত্রে  $\text{K}^+$  আয়ন ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের আয়তন ও ইলেকট্রনীয় গঠন পরস্পর অনুরূপ বলিয়া এই ক্ষেত্রে পারস্পরিক প্রতিবন্ধকতা প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় ঘটে; কাজেই প্রথম ক্রম ১১১ প্রতিফলন একেবারেই হয় না এবং ইহার ফলে  $\text{KCl}$  ফটিককে সরল ঘন-বর্গীয় শ্রেণীভুক্ত বলিয়া মনে হয়।

$\text{NaCl}$  ফটিকের গঠন সুনির্দিষ্টভাবে নির্ধারিত হইবার ফলে অত্যন্ত পদার্থের ফটিক গঠনও এই পদ্ধতিতে নির্ণয় করা সহজসাধ্য হইয়াছিল। এইভাবে  $\text{KCl}$ -ফটিকের গঠন নির্ণয় করিতে গিয়া দেখা যায় যে, ইহা সোডিয়াম ক্লোরাইডের গঠনের অনুরূপ, কিন্তু পূর্ব অনুচ্ছেদের ব্যাখ্যা অনুযায়ী  $\text{K}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের বিচ্ছুরণ-ক্ষমতা পরস্পর প্রায় সমান হওয়ার এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণে  $\text{KCl}$ -ফটিকের গঠন সরল ঘন-বর্গীয় বলিয়া মনে হয়।

পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা (Coordination Number) : সোডিয়াম ক্লোরাইডের ফটিক-গঠনে প্রত্যেকটি সোডিয়াম আয়ন নিকটতম প্রতিবেশীরূপে ছয়টি ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে এবং বিপরীতভাবে প্রত্যেকটি

ক্লোরাইড আয়নেরও নিকটতম অবস্থানে ছয়টি সোডিয়াম আয়ন থাকে ; এইজন্য, এইরূপ স্ফটিক গঠনে আয়নসমূহের পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা (co-ordination number) বলা হয় ৬। একই প্রকার গোলকের সর্বাধিক ঘনবদ্ধ বিত্তায়ে যে কোন নির্দিষ্ট গোলকের চতুর্দিকে সম-আকারের সর্বাধিক ১২টি গোলক সমাবেশিত হইতে পারে, এবং যে-সকল মৌলের আন্তঃ-পারমাণবিক বলের মান খুব কম তাহারা এই ধরনের কেলাস গঠন করে।

এক্স-রশ্মি ঘটিত স্ফটিক-তত্ত্বের প্রয়োগ (Some Applications of X-ray Crystallography) : বিজ্ঞানী আগের উল্লিখিত গবেষণার ফলে স্ফটিক-তত্ত্ব একটি সুদৃঢ় ভিত্তির উপরে স্থাপিত হইয়াছে এবং পরবর্তীকালে এই তত্ত্বের যথেষ্ট উন্নতিসাধন ও অধিকতর কার্যকরী পদ্ধতির উদ্ভাবন সম্ভব হইয়াছে। পদার্থের মূল গঠন সম্পর্কে আমাদের জ্ঞানের পরিধি বিস্তারে স্ফটিক-তত্ত্ব যথেষ্ট সহায়তা করিয়াছে। বিশেষ বিশেষ কয়েকটি পদার্থের গঠন সম্পর্কিত সাধারণ তথ্যাদি নিচে আলোচিত হইল।

(ক) হীরক ও গ্রাফাইট (Diamond and Graphite) : যদিও হীরক ও গ্রাফাইট উভয়ই মূলতঃ কার্বন, কিন্তু হীরক ঘন-বর্গাকার ও গ্রাফাইট ষড়ভুজীয় (hexagonal) স্ফটিকাকারে গঠিত। এইরূপ গঠনগত বিভিন্নতাই পদার্থ দুইটির বিভিন্ন ধর্মের গুরুতর পার্থক্যের মূল কারণ।

হীরকের গঠনে প্রতিটি কার্বন-পরমাণু অপর চারটি কার্বন-পরমাণুর সহিত চতুস্তলীয়ভাবে (tetrahedrally) সংযুক্ত থাকে (পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা হইল ৪), এবং যে কোন দুইটি কার্বনের আন্তঃকেন্দ্রীয় দূরত্ব হইল  $1.54\text{\AA}$  বাহ। অ্যালিফেটিক জৈব যৌগে দুইটি কার্বন পরমাণুর পারস্পরিক দূরত্বের সমান। প্রকৃত পক্ষে, হীরকের এক একটি স্ফটিক খণ্ডকে এক একটি বৃহদাকার অণু (macromolecule) হিসাবে কল্পনা করা যাইতে পারে, যাহাতে প্রতিটি কার্বন পরমাণু পার্শ্ববর্তী চারটি কার্বন পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে সংযুক্ত থাকে।

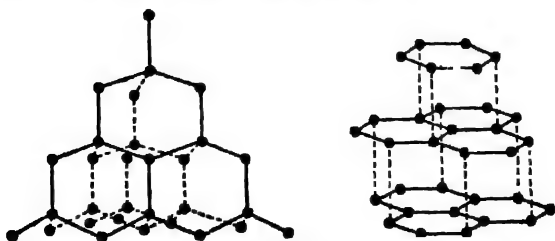


Fig. 32—স্ফটিক গঠন : হীরক (বাহনিক), গ্রাফাইট (ডাহনিক)

পক্ষান্তরে, গ্রাফাইটের গঠন হইল স্তরীয়ভাবে বিস্তৃত কতকগুলি সমতলীয়

ষষ্ঠকোণীয় বিভ্রাসের সমাবেশ, যাহার মধ্যে একই স্তরে অবস্থিত যে কোন দুইটি কার্বন পরমাণুর পারস্পরিক দূরত্ব  $1.42\text{\AA}$ , যেমন থাকে বেঞ্জিনের গঠনে। ষষ্ঠকোণীয় বিভ্রাসবিধিষ্ট বিভিন্ন স্তরগুলির মধ্যবর্তী ব্যবধান হইল  $3.35\text{\AA}$ । এইজন্যই গ্রাফাইটের আন্তঃস্তরীয় আকর্ষণ বল (ভ্যান ডার ওয়াল্‌স আকর্ষণ বল) অপেক্ষাকৃত ক্ষীণ এবং এই কারণেই গ্রাফাইট নরম ও পিচ্ছিল হইয়া থাকে এবং পেন্সিল তৈয়ারী ও ধাতু পিচ্ছিলীকরণের কাজে উহা ব্যবহৃত হয়।

হীরকের যেকোন স্ফটিক-গঠন উপরে আলোচিত হইয়াছে তাহা পুরাপুরি নিখুঁত ধরনের অর্থাৎ সম্পূর্ণ ত্রুটিবিহীন। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে অধিকাংশ স্ফটিকেরই সংগঠন-কাঠামোতে অজ্ঞাতক্রুটি-বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায় ; কাঠামোর এক বা একাধিক বিন্দু, পরমাণু বা পরমাণু-কোষ দ্বারা অনধিকৃত অবস্থান খালি থাকিতে পারে, অথবা সংগঠন-কাঠামোতে দ্বিভ্রবর্তী পরমাণুব (interstitial atom) অস্তিত্ব থাকিতে পারে। এইরূপ বিচ্যুতির দরুণ স্ফটিকের বিভিন্ন প্রকার চমকপ্রদ ও প্রয়োজনীয় ধর্মের উৎপত্তি ঘটে।

(খ) ধাতুসংকর (Alloys) : এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে বিভিন্ন ধাতু-সংকর ও মিশ্র-ধাতব যৌগসমূহের (Intermetallic Compounds) আভ্যন্তরীণ গঠন-প্রকৃতি ও দশা পরিবর্তন সম্বন্ধে গভীর জ্ঞান লাভ করা সম্ভব হইয়াছে এবং ইহার ফলে এই সকল পদার্থের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ ধর্মের ভাংপর্ষ অনুধাবন করা অনেক সহজ হইয়াছে।

(গ) অননুপাতিক যৌগ ও দ্বিভ্রবর্তী যৌগ (Non-Stoichiometric Compounds and Interstitial Compounds) : স্থিরানুপাতিক সূত্র অনুসারে প্রায় সমস্ত যৌগের উপাদানগুলির অনুপাত অপরিবর্তনীয়। কিন্তু অল্প এমন কিছু যৌগ দেখা যায় যেখানে এই সূত্রটি একেবারেই প্রযোজ্য নহে। ইহার দুইটি সুপরিচিত উদাহরণ হইল ফেরাস-সালফাইড ও ফেরাস-অক্সাইড যাহাদের ক্ষমূল্য সাধারণতঃ লেখা হয়  $\text{FeS}$  এবং  $\text{FeO}$  ; কিন্তু বিশ্লেষণ দ্বারা পাওয়া যায়  $\text{Fe}_{0.98}\text{S}$  হইতে  $\text{Fe}_{1.00}\text{S}$  এবং  $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$  হইতে  $\text{Fe}_{1.00}\text{O}$ । এইপ্রকার অননুপাতিক যৌগকে ফরাসী রসায়নবিদ বার্খোলে (Berthollet)-এর নামানুসারে বার্খোলাইড (Berthollide) বলা হয়, কারণ বার্খোলে স্থিরানুপাতিক সূত্রের বিরুদ্ধে আপোষবিহীন মতানৈক্য পোষণ করিয়াছিলেন। X-রশ্মি দ্বারা বার্খোলাইড-এর গঠনের উপর যথেষ্ট আলোকপাত করা সম্ভব হইয়াছে। উপরোক্ত দুইটি ক্ষেত্রে জানা গিয়াছে যে, ইহাদের স্ফটিক-কাঠামোতে  $\text{Fe}^{2+}$ -এর স্থানে কিছু কিছু  $\text{Fe}^{3+}$  থাকে ও তাহার ফলে কিছু খুন্সি বিন্দু বা ফাঁকের (holes) সৃষ্টি হয়।

আরও একপ্রকার অননুপাতিক যৌগ দেখা যায়, (যথা সন্ধি-মৌলবিধের (transitional metals) তথাকথিত হাইড্রাইড, কার্বাইড, বোরাইড ও নাইট্রাইড) যাহাদের এইরূপ ব্যতিক্রমী ব্যবহারের কারণ সম্বন্ধে X-রশ্মি বিশ্লেষণ বিশেষ আলোকপাত করিয়াছে। এই সকল ক্ষেত্রে দেখা গিয়াছে, বাতুর নিজস্ব সংগঠন-কাঠামোর স্থানে স্থানে অধাতব মৌলের পরমাণুসমূহ অবস্থান করে ও তাহার ফলে কখনও কখনও কাঠামোটি কিছুটা বিকৃত হইয়া পড়ে। ইহারা অন্তর্ভুক্ত যৌগ বা হিঙ্গবর্তী যৌগ নহে (নীচের অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য), যদিও X-রশ্মির মাধ্যমে ইহাদের প্রকৃত গঠন জানিবার পূর্বে ইহাদের হিঙ্গবর্তী যৌগই (interstitial Compounds) বলা হইত ও সেই ভুল নাম এখনও রহিয়া গিয়াছে।

প্রকৃত অন্তর্ভুক্ত যৌগ (Inclusion compounds) বা হিঙ্গবর্তী যৌগের উদাহরণ হইল ইউরিয়া স্ফটিকের অভ্যন্তরে-আণবিক মাত্রার (molecular dimension) লব্ধি লব্ধি নালীতে (channels) মুক্তশৃঙ্খল ক্যাটি অ্যাসিডের অন্তর্ভুক্ত অস্তিত্ব। অনেক স্ফটিকের অজ্ঞানী অংশরূপে যে জলের অণুগুলি বর্তমান, যেমন,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , যাহাদের কেলাস জল (Water of Crystallisation) বলে, এই জলীয় অণুগুলি (অবশ্য, সবগুলি সবক্ষেত্রে নাও হইতে পারে) অন্তর্ভুক্ত-রূপে থাকে।

(গ) জৈব যৌগ (Organic Compounds): এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে প্রোটিন, তন্তু, রাবার, ইত্যাদি দীর্ঘ শৃঙ্খল অণুর আভ্যন্তরীণ গঠন সম্বন্ধে অনেক গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি পাওয়া গিয়াছে।

ইদানীংকালে জৈব অণুর গঠন নির্ধারণে এক্স-রশ্মি বিচ্ছুরণ পদ্ধতি প্রায়শঃ অবলম্বিত হইয়া থাকে। স্ফটিকের এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে অনেক জৈব অণুর ইলেকট্রন-ঘনত্ব-বিত্যাসের প্রকৃতি নির্ধারণ করা সম্ভবপর হইয়াছে। দৃষ্টান্ত-রূপে বলা যায়, পেনিসিলিন (penicillin) ও ভিটামিন  $\text{B}_{12}$  (Vitamin  $\text{B}_{12}$ ) -এর গঠন জৈব-রসায়নবিদগণ কর্তৃক সঠিকভাবে নির্ধারিত হইবার বহু পূর্বেই উহাদের ইলেকট্রন-ঘনত্ব-বিত্যাসের রূপরেখা নির্ণীত হইয়াছিল। বস্তুতঃপক্ষে, উল্লিখিতরূপ এক্স-রশ্মি প্রতিচ্ছবির সাহায্যেই অতি জটিল গঠনের এই যৌগ দুইটির রাসায়নিক গঠন সুনিশ্চিতভাবে নির্ধারিত করা সম্ভব হইয়াছিল, এবং আণবিক গঠন সম্বন্ধে এইভাবে সুনিশ্চিত হইবার ফলে জৈব-বিজ্ঞানীরা এই যৌগ দুইটি সংশ্লেষণে সুনিশ্চিত গদ্যকপে অগ্রসর হইতে পারিয়াছিলেন।

যোজ্যতা-বন্ধন অনুসারে স্ফটিকের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Crystal according to Bond Types): পদার্থের স্ফটিকাকার অবস্থা উহার

বিভিন্ন সাংগঠনিক এককের মধ্যে রাসায়নিক ও ভূগর্ভীয়ত্বক বোজাভা-বন্ধনের উপরে নির্ভরশীল, এবং বোজাভা-বন্ধনের বিভিন্ন প্রকারভেদ অনুসারে স্ফটিকসমূহকে প্রধানতঃ চারটি পৃথক শ্রেণিতে ভাগ করা যায় ; যেমন—

(ক) আয়নীয় স্ফটিক ( Ionic Crystals ) : বিপরীত ভিৎস্বর্মী আয়ন-গুলি কুলম্বীয় আকর্ষণ-বলের ( Coulombic force of attraction ) প্রভাবে পরস্পর সংবদ্ধ হইয়া এই শ্রেণীর স্ফটিক গঠন করে এবং আয়নসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ-বলই এই সকল স্ফটিকের অধিকাংশ আন্তঃতরীণ শক্তির উৎস। এই ধরনের স্ফটিকের একটি সাধারণ দৃষ্টান্ত হইল সোডিয়াম ক্লোরাইড স্ফটিক। উচ্চ মাত্রার স্থির-বৈদ্যুতিক সংযোজন-বল থাকায় এইরূপ স্ফটিক খুব শক্ত ও উচ্চ-গলনাংকবিশিষ্ট হইয়া থাকে।

(খ) ধাতব স্ফটিক ( Metallic Crystals ) : এই শ্রেণীর স্ফটিকের গঠনে ধাতব বন্ধন ( metallic bonds, অক্সিবিংশ অধ্যায় স্রষ্টব্য ) ক্রিয়া করে। বিভিন্ন ধাতু, মিশ্র-ধাতব যৌগ ও ধাতুসংকরগুলি এই শ্রেণীর অন্তর্গত। পদার্থটির সংগঠন-কাঠামো কেবলমাত্র ধনাত্মক আয়ন দ্বারা গঠিত হয় এবং উহাদের অন্তর্ভুক্ত স্থান ইলেকট্রনীয় ধূস্রজাল ( electron cloud ) অধিকার করিয়া থাকে। ধাতব বন্ধন থাকার দরুন এই শ্রেণীর ধাতব স্ফটিক সুপরিবাহী ও অনচ্ছ ( opaque ) হইয়া থাকে।

(গ) সমযোগী স্ফটিক ( Covalent Crystals ) : এই শ্রেণীর স্ফটিকের সাংগঠনিক এককসমূহ প্রাথমিক বোজাভা-বন্ধনে পরস্পর সংবদ্ধ থাকে, এবং বস্তুতঃ-পক্ষে সমগ্র স্ফটিকটি একটি বৃহৎ অণুরূপে গঠিত হয়। এই ধরনের স্ফটিকের একটি বিশেষ দৃষ্টান্ত হইল হীরক। এইরূপ সাংগঠনিক বিশিষ্টতাই হীরকের অত্যধিক কঠিন, উচ্চ সাংগঠনিক শক্তি ( Lattice energy ), বিগলনে অনীহা ( non-fusibility ), রাসায়নিক নিষ্ক্রিয়তা, প্রভৃতি ধর্মের জন্ম দায়ী। বোরন নাইট্রাইড যৌগটি বোরন ও নাইট্রোজেনের সংযোগে গঠিত, বাহ্যিক পর্যায়সারণীতে কার্বনের দৃষ্ট পার্শ্বে অবস্থিত, এই কারণেই যৌগটি ( Trade name : Borazon ) হীরকের অনুরূপ সংগঠন-কাঠামোবিশিষ্ট এবং হীরক অপেক্ষাও কঠিনতর পদার্থ।

(ঘ) আণবিক স্ফটিক ( Molecular Crystals ) : পদার্থের অণুসমূহ এই ধরনের স্ফটিকের সাংগঠনিক এককরূপে ক্রিয়া করে। এই শ্রেণীর স্ফটিকে ক্রিয়াশীল ভ্যান-ডার-ওয়াল্‌স-আকর্ষণ-বল ( van der waals force of attraction ) এবং বিশেষ বিশেষ ক্ষেত্রে, হাইড্রোজেন-বন্ধন স্ফটিকের সংযোজন-শক্তি ( binding energy ) সরবরাহ করে। অধিকাংশ কঠিনাকার জৈব যৌগ সমূহ এই শ্রেণীর



অন্তর্গত। অপেক্ষাকৃত কীণ সংযোজন-শক্তির দরুন এই ধরনের ফটিকের গলনাংক যথেষ্ট কম হয়।

উল্লিখিত বিভিন্ন আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, সুকঠিন নিম্নতাকার অবস্থা হইতে নমনীয় রবার (rubber) পর্যন্ত পদার্থের বিভিন্ন অবস্থার সাংগঠনিক বৈশিষ্ট্যাদি নির্ধারণ করিতে এক্স-রশ্মি-ঘটিত প্রয়োগ-কৌশল অতি শক্তিশালী হাতিয়ার রূপে দেখা দিয়াছে। ইহার সাহায্যে পদার্থের অভ্যন্তরে সংগঠক পরমাণু-সমূহের অবস্থান এবং পরমাণুসমূহের পারস্পরিক সংযোগকারী ইলেকট্রনসমূহের স্থানিক বিস্তার (space distribution) নির্ধারণ করা সম্ভবপর হইয়াছে। অতি সাম্প্রতিককালে অণুর মধ্যে পরমাণুসমূহের সঠিক অবস্থান নির্ধারণ করিবার উদ্দেশ্যে ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ ও নিউট্রন বিচ্ছুরণ (electron diffraction and neutron diffraction) পদ্ধতি প্রয়োগ করা হইয়াছে; ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ পদ্ধতির সাহায্যে এমন কি হাইড্রোজেনের মত সর্বাধিক হালকা পরমাণুর অবস্থানও সঠিকভাবে নির্ণয় করা গিয়াছে। সুতরাং, বলা যাইতে পারে যে, বিচ্ছুরণ ঘটিত এই ধরনের গবেষণাদির ফলে পদার্থের গঠন সম্পর্কিত জ্ঞানের পরিধি বর্তমানে যথেষ্ট প্রসারিত হইয়াছে।

### প্রশ্নমালা

১. বহুরূপতার শ্রেণীবিভাগ সম্বন্ধে উপযুক্ত উদাহরণসহ আলোচনা কর।
২. দ্যালৌ ও পেতী সূত্র সম্পর্কে যাগা জ্ঞান লিখ এবং মৌলিক পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে এই সূত্রের প্রয়োগের উপযোগিতা সম্বন্ধে আলোচনা কর। এই সূত্রের ব্যতিক্রম সম্বন্ধে বিভিন্ন গবেষণাদির পরিচয় দাও।
৩. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর :—(ক) বহুরূপতা; (খ) সমাকৃতি পদার্থের মিশ্রণ, (গ) সমাকৃতিত্ব; ও (ঘ) বার্খোলাইড।
৪. মিটনারলিসের সমাকৃতি-সূত্র কাহাকে বলে? ইহার ব্যবহার সম্বন্ধে যাগা জ্ঞান লিখ। কোন নির্দিষ্ট ক্ষেত্রে সমাকৃতিত্ব ঘটিয়াছে কিনা তাহা কিরূপে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণ করিবে? এই সূত্রটির কোন আপাত-ব্যতিক্রম আছে কি?
৫. ‘একটি হীরক খণ্ডকে একটি বৃহদাকার অণু বলা যায়’—এই উক্তির সমালোচনা কর।
৬. অননুপাতিক যৌগ ও হিঙ্গবর্তী যৌগ সম্বন্ধে আলোচনা কর।
৭. টীকা লিখ :—পরিবর্তী বহুরূপতা, একক বহুরূপতা, গভীর বহুরূপতা, রূপান্তরী ভাপমাত্রা, ত্রিমাত্রিক সংগঠন-কাঠামো, একক-মূলখণ্ড, এবং পারস্পরিক সহযোগী সংখ্যা।
৮. দ্বনবর্গীয় ফটিক-গঠন আলোচনা কর এবং এক্স-রশ্মির সাহায্যে রক-সল্টের গঠন কি ভাবে নির্ধারণ করা হইয়াছে তাহা বর্ণনা কর।
৯. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) হীরক ও গ্রাফাইটের ফটিক-গঠন, (খ) ধাতুসংকর, (গ) হিঙ্গবর্তী যৌগ, ও (ঘ) বোজ্যতা-বন্ধন অনুসারে ফটিকসমূহের শ্রেণীবিভাগ।

## সপ্তম অধ্যায়

### পদার্থের কয়েকটি ভৌত-রাসায়নিক ধর্মাবলী (Some Physico-chemical Properties of Matter)

অবস্থাগত (বা স্থির) ও পরিমাণগত (বা অস্থির) ধর্মাবলী (Intensive and Extensive properties) : কোন পদার্থের ভৌত ধর্মগুলিকে দুইটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়, যথা—অবস্থাগত (intensive) ও পরিমাণগত (extensive)। যে-সকল ধর্ম, যেমন—তাপমাত্রা, ঘনত্ব, প্রতিসরণাংক (refractive index), ইত্যাদি যাহাদের মান পদার্থটির পরীক্ষণীয় বস্তু-পরিমাণের উপরে নির্ভরশীল নহে, তাহাদিগকে বলা হয় অবস্থাগত ধর্ম বা স্থির ধর্ম (Intensive properties)। একই তাপমাত্রায় কোন পদার্থের এক পাউণ্ড, বা দশ পাউণ্ড লইয়া পরীক্ষা করিলে উভয় ক্ষেত্রেই পদার্থটির প্রতিসরণাংক একই হইবে; সুতরাং পদার্থের প্রতিসরণাংক একটি অবস্থাগত ধর্ম।

পক্ষান্তরে, পদার্থের এমন কতকগুলি ধর্ম আছে যাহাদের মান পদার্থটির পরীক্ষণীয় বস্তু-পরিমাণ, বা ভরের সহিত সমানুপাতিক হয়, যেমন—পদার্থের আন্তরন, আভ্যন্তরীণ শক্তি (Internal energy), প্রভৃতি, এইরূপ ধর্মকে বলা হয় পরিমাণগত ধর্ম (Extensive property)। সমান চাপ ও তাপমাত্রায় দশ পাউণ্ড পদার্থের আন্তরন অবশ্যই উহার এক পাউণ্ডের আন্তরনের দশগুণ হইবে, সুতরাং পদার্থের আন্তরন একটি অস্থির বা পরিমাণগত ধর্ম। প্রতি মোল (mole) বা গ্রাম (gram) একক পরিমাণ পদার্থ লইয়া পরীক্ষা করিলে অবস্থা পদার্থের যে-কোন পরিমাণগত ধর্ম অবস্থাগত ধর্মে পর্যবসিত হয়। এই অধ্যায়ে পদার্থের যে সকল ধর্ম সম্বন্ধে আলোচনা করা হইবে তাহাদের অধিকাংশই স্থির ধর্ম।

সংযোগী, সংগঠনী ও সমাবর্তী ধর্মাবলী (Additive, Constitutive and Colligative Properties) :—প্রতি মোল পরিমাণ পদার্থের ভৌত ধর্মাবলী আংশিক সংযোগী (additive) এবং আংশিক সংগঠনী (constitutive) হইয়া থাকে, অর্থাৎ যে-কোন ধর্মের সামগ্রিক মান আণবিক গঠনের বিশিষ্টতা-জনিত কিছু শুদ্ধি (corrections)-সহ পদার্থটির অণুর সংগঠক প্রতিটি পরমাণুর নিজস্ব আরোপিত মানসমূহের সমষ্টির সমান। ভৌত-রাসায়নবিদগণ পদার্থের ধর্মসম্বন্ধীয় বিভিন্ন পরমাণুর নিজস্ব মান ও তাহাদের উপর পদার্থের আণবিক গঠনের প্রভাব নির্ধারণের প্রতি সবিশেষ গুরুত্ব আরোপ করিয়াছিলেন, যাহার ফলে সুনির্দিষ্ট জাত গঠনের অণুর বিভিন্ন ধর্মাবলীর মান সঠিকভাবে পূর্বাভাস করা সম্ভব হইতে পারে।

এইরূপ গবেষণার ফলাফল সম্বন্ধে বর্তমান অব্যাহত আলোচনাকালে দেখা যাইবে যে, ইহার সাকল্যের পত্তী নিভানুই সীমিত, এবং ব্যাপক প্রয়োগ ভেমন উৎসাহব্যঞ্জক নহে। সেইজন্য এই প্রকার পর্যবেক্ষণ-রীতি আধুনিক ভৌত রসায়নবিদগণের নিকট ভেমন গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া বিবেচিত হয় না।

পদার্থের কতকগুলি ধর্ম বাহারা একই সাথে পরিবর্তিত হয়, তাহাদিগকে সহগামী বা সমাবর্তী ধর্ম (Colligative properties) বলা হয়। এই শব্দটি বিশেষভাবে বাষ্পচাপ-অবনমন (Vapour-pressure lowering), অভিস্রাবণ-চাপ (Osmotic pressure), হিমাক-অবনমন (Freezing point depression) ও ফুটনাংক-বৃদ্ধির (Boiling point elevation) ক্ষেত্রে প্রযুক্ত হয়। কারণ, এই সকল ধর্ম (i) প্রতি সি. সি. তে দ্রবীভূত এককের সংখ্যার উপর সরাসরি নির্ভর করে বলিয়া, এবং (ii) উহাদের রাসায়নিক-প্রকৃতি-নিরপেক্ষ থাকে বলিয়া ইহার পরস্পরের সহিত ঘনিষ্ঠ সম্পর্কযুক্ত (প্রায় আনুপাতিক) হয়।

### (১) মেকানিকাল ধর্মাবলী

(১.১) আপেক্ষিক ও আণবিক আয়তন (Specific and Molecular Volume): এক গ্রাম পরিমাণ কোন পদার্থ যত ঘন সেটিমিটার (c.c.) স্থান ব্যাপিয়া অবস্থান করে, সেই আয়তনকে বলা হয় পদার্থটির আপেক্ষিক আয়তন (specific volume), এবং পদার্থটির এক মোল পরিমাণের আয়তনকে বলা হয় মোলার আয়তন (molar volume)। সুতরাং কোন পদার্থের ঘনত্ব ও আণবিক ভর যদি যথাক্রমে  $d$  ও  $M$  হয়, তাহা হইলে উহার

$$\text{আপেক্ষিক আয়তন} = \frac{1}{d} \text{ ঘন সেটিমিটার/গ্রাম, এবং}$$

$$\text{মোলার আয়তন} = \frac{M}{d} \text{ ঘন সেটিমিটার/মোল।}$$

সর্বপ্রথম ১৮৪২ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কপ্ (Kopp) স্বাভাবিক বায়ুমণ্ডলের চাপে ও ফুটনাংক তাপমাত্রার বিভিন্ন তরল পদার্থের মোলার আয়তন সম্বন্ধে সুসহজ পরীক্ষা করেন। তিনি তাঁহার পরীক্ষার ফলকে একটি সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন, যাহা কপ্ সূত্র (Kopp's Law) নামে পরিচিত: যে-কোন তরলের মোলার আয়তন উহার সংগঠক পরমাণু-সমূহের পারমাণবিক আয়তনের সমষ্টির সমান।

কয়েকটি সাধারণ মৌলের পারমাণবিক আয়তনের আরোপিত মান এইরূপ নির্দিষ্ট করা হইয়াছে:  $C=11.0$ ;  $H=5.5$ ;  $O^*=$  (কিটোন প্রকৃতি যোগে) =

12.2 ; O\* ( বিভিন্ন অ্যাসিডে )=11.0 ; >O ( বিভিন্ন ইথারে )=7.8 হইতে 11.0 ; N=15.6 ; N ( বিভিন্ন অ্যামিনে )=12.0 ; ইত্যাদি । কপের এই সূত্র কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য ; অত্যন্ত পরমাণুর সহিত সংযোগ-বিহীন তারতম্যে একই নির্দিষ্ট মৌলের পারমাণবিক আয়তনের বিভিন্ন মান হইতে দেখা যায় । অতএব, বুঝা যায় যে, পদার্থের মৌলার আয়তন পুরাপুরিভাবে সংযোগী ধর্ম নহে, ইহাকে সংগঠনী ধর্ম বলাই অধিকতর বাহুল্যবান ।

(১.২) তল-টান (Surface Tension) : তরল পদার্থের অণুসমূহ পরস্পরকে আকর্ষণ করে এবং এই আকর্ষণ-বল আন্তঃ-আণবিক দূরত্ব বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অতি দ্রুত হ্রাস পায় । কাজেই ইহা মনে করা যাইতে পারে যে, প্রত্যেকটি অণুর একটি নির্দিষ্ট নিম্ন আকর্ষণ-গুণী আছে যাহার অভ্যন্তরস্থ অণুগুলিকে উহা আকর্ষণ করে । তরলের স্রাব্যতা কোন অণু তাহার চতুর্দিকের অণুগুলির দ্বারা সমভাবে আকর্ষিত হয়, কারণ অণুটির আকর্ষণ-গুণী সম্পূর্ণভাবে তরলটির মধ্যেই সীমিত থাকে এবং ফলতঃ নির্দিষ্ট অণুটির উপর

ক্রিয়াকৃত আকর্ষণ-বল সবদিকে সমান হয় ।

কিন্তু, তরলের উপরিভলস্থ কোন অণুর কেবল নিচের দিকে তরল থাকায় উহা নিম্নবর্তী তরলের অণুসমূহের আকর্ষণের প্রভাবে নিম্নাভিমুখে আকৃষ্ট হইবে । অতএব, এইরূপ নিম্নাভিমুখী আকর্ষণ-বল তরলের উপরিভলস্থ অণুগুলিকে তরলের অভ্যন্তরে টানিয়া লইতে চেষ্টা করে । এই অসম নিম্নাভিমুখী বল তরলের গভীরতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমশঃ হ্রাস

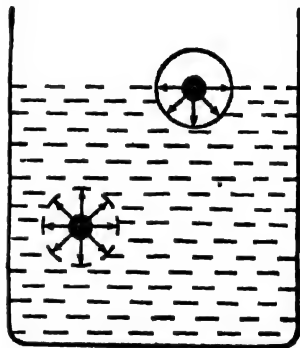


Fig. 33—

তরলের অভ্যন্তরে আণবিক আকর্ষণ বাসার্ধের সমান গভীরতায় উহা সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয় । সুতরাং, বুঝা যায় যে তরলের উপরিভলস্থ পাতলা স্তরটি একটি টানের প্রভাবে বিকৃত থাকে এবং তরলের অভ্যন্তরস্থ অণুগুলিকে উপরিভলে তুলিতে, অর্থাৎ উপরিভলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করিতে অবশ্যই কিছু পরিমাণ কার্য (work) করা প্রয়োজন ।

তল টানের সংজ্ঞা : উল্লিখিত ব্যাখ্যা অনুসারে মনে করা যায়, যে-কোন তরল যেন একটি সূক্ষ্ম আবরণ বা পর্দা দ্বারা সীমাবদ্ধ থাকে, যাহা তরলটিকে একটি অভ্যন্তরীণ টানের অবস্থায় রাখিবার জন্য সর্বদাই সঙ্কুচিত হইতে চায় । ধরা যাক, কোন তরলের উপরিভলস্থ এইরূপ পর্দায় এক সেন্টিমিটার দীর্ঘ একটি ছেদ (cut)

কাটা হইল (অবশ্য এইরূপ কোন পদার্থ অস্তিত্ব প্রকৃতপক্ষে নাই, কিন্তু তরলের আচরণ হইতে উহা কল্পনা করা যায় মাত্র)। এইরূপ অবস্থায় ঐ ছেদের উভয় পার্শ্বে তল-টানের সমপরিমাণ দুইটি বল বিপরীতমুখী ক্রিয়া করিবে, যাহার ফলে ছেদটির নৈর্ঘ্য বরাবর একটি মুক্ত গবাক্ষ সৃষ্টি হইবার প্রবণতা দেখা দিবে। ব্যাপারটি ঠিক যেন একটি বীকারের মুখে রবারের পাতলা একটি আন্তরণ বিস্তৃত করিয়া রাখিবার মত; রবারের এই পর্দার কোন ছেদ কাটিলে ও পদার্থটিকে কোন যান্ত্রিক উপায়ে পূর্বাপর একই টানে রাখা হইলে ছেদেরখাটির উভয় পার্শ্বে সমপরিমাণ দুইটি বিপরীতমুখী বল ক্রিয়া করিয়া ছেদেরখা বরাবর পদার্থটিকে উন্মুক্ত করিবার চেষ্টা করিবে। তরলের উপরিভলে ক্রিয়ারত এইরূপ বলকে তল-টান বলা হয়।

অতএব, তরলের উপরিভলস্থ কোন কল্পিত রেখার সহিত সমকোণে এবং ঐ একই তলে ক্রিয়ারত বলকে তরলের তল-টান বলে। বল ডাইন (dyne) এককে প্রকাশ করা হয়, সুতরাং তল-টানের একক ডাইন/সেন্টিমিটার। আবার একক ক্ষেত্রফল পরিমাণ উপরিভল সৃষ্টি করিতে যে পরিমাণ কার্য করা প্রয়োজন তাহার সাংখ্যিক মানও (numerical magnitude) তল-টানের সমান; সুতরাং তলটানের বিকল্প সংজ্ঞা দেওয়া যায় : প্রতি একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট তল সৃষ্টির জন্য 'প্রয়োজনীয় কার্য'। এই সংজ্ঞার তল-টানের একক হইবে আর্গ/বর্গসেন্টিমিটার। ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তরলের তল-টান তরলের উপরিভলের উপরে ক্রিয়ারত কোন চাপ ন'হ; ইহা তরলের উপরিভলে ক্রিয়ারত একপ্রকার বল, যাহা উপরিভলের যে-কোন স্থানে কল্পিত কোন রেখার সহিত সমকোণে ক্রিয়া করে। কিম্বা ইহা একপ্রকার শক্তি যাহা প্রতি একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট তল সৃষ্টি করিতে ব্যয় করিতে হয়।

তল-টানের অস্তিত্বের ফলেই বৃষ্টির জল গোলাকার ফোঁটার আকার ধারণ করে, জলের উপর সাবধানে নুঁচ ভাসানো যায় এবং কৈশিক নল (capillary tube) সম্পর্কিত বিভিন্ন ঘটনা ঘটে। ডাইন/সেন্টিমিটার একক কয়েকটি অতি পরিচিত তরলের তল-টানের মান নিম্নে প্রদত্ত হইল।

কয়েকটি তরলের তল টান (ডাইন/সেন্টিমিটার)

তাপমাত্রা (°C)	জল	তবল	তলটান ডাইন/সে. মি.	তাপমাত্রা
0	75.64	এলকোহল	22.75	20°C
20	72.75	মার্কারি (পারা)	400.3	0
40	69.56	আম্লরন (লোহা)	826	1225
80	62.61	কপার (তাম্র)	1120	1140
100	58.85	গে.ড (ঘর্ষ)	1000	1120

**তল-টান নিরূপণের পদ্ধতি :** তল-টানের সহিত সম্পর্কিত যে-কোন ঘটনা হইতে ইহার মান সহজেই নির্ধারিত করা যাইতে পারে। কোন কৈশিক নলের মুখ হইতে নির্গত তরল বিন্দুর ওজন, তরলের মধ্যে আবদ্ধ কোন বৃহদ্বৃদের আভ্যন্তরীণ চাপ, প্রভৃতি পরিমাপ করিয়া তরলের তল-টান জানা যাইতে পারে। অবশ্য সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতি হইল, কোন কৈশিক নলের মধ্যে তরলের উর্দ্ধারোহণের পরিমাণ পরিমাপ করা ; এই পদ্ধতিতে তল-টান নিয়োক্ত সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যায় :

$$\text{তলটান, } \gamma = \frac{1}{2} rh\rho g \quad \dots \quad \dots \quad \dots (7.1)$$

ইহাতে  $\rho$  হইল তরলটির ঘনত্ব,  $h$  হইল  $r$  ব্যাসার্ধ্যুক্ত কৈশিক নলের মধ্যে উন্মিত তরল-স্তম্ভের উচ্চতা এবং  $g$  হইল মাধ্যাকর্ষণ-জনিত ত্বরণ। এই বিষয়ে বিস্তৃত আলোচনার জন্য সাধারণ পদার্থবিদ্যার যে-কোন পাঠ্যপুস্তক দেখা যাইতে পারে।

**তাপমাত্রার বিভিন্নতায় তল-টানের পরিবর্তন (Variation of Surface Tension with Temperature) :** কোন তরল উহার বাষ্পের সংস্পর্শে থাকিলে তাপমাত্রা বৃদ্ধি ব সঙ্গে সঙ্গে তরলটির তল-টান ক্রমশঃ কমিতে থাকে এবং সংকট তাপমাত্রার (critical temperature) তল টান সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয়, অর্থাৎ উহার মান শূন্য (0) হয়। 1885 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ইয়োটভোস (Eötvös) তাত্ত্বিক গণনার দ্বারা স্থির করেন যে, কোন তরলের মোলার তল-শক্তি  $\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{\frac{2}{3}}$ , উহার তাপমাত্রার রৈখিক নির্ভরক (linear function) হইবে; ইহাতে  $M$  হইল তরলটির আণবিক ভর,  $d$  উহার ঘনত্ব এবং  $\gamma$  তল-টান। 1898 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ব্যামজে (Ramsay) ও শীল্ডস্ (Shields) পরীক্ষামূলকভাবে উক্ত তথ্যটির সম্যকতা প্রতিপন্ন করেন এবং লক্ষ্য করেন যে, সংকট তাপমাত্রার কাছাকাছি পর্যন্ত তাপমাত্রায় (কয়েক ডিগ্রীর) অধিকাংশ তরলের ক্ষেত্রেই নিয়োক্ত সমীকরণটি প্রযোজ্য হয় :

$$\gamma \left[ \frac{M}{d} \right]^{\frac{2}{3}} = K(T_c - T - 6) \dots (\text{ব্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণ}) \dots (7.2)$$

এই সমীকরণে  $T_c$  হইল সংকট তাপমাত্রা এবং  $K$  একটি ধ্রুবক রাশি, যাহাকে বলা হয় ইয়োটভোস ধ্রুবক (Eötvös Constant) ও অধিকাংশ তরলের ক্ষেত্রে বাহার মান প্রায় 2.12। গ্রন্থকার দেখাইয়াছেন (Nature, Vol. 177, P. 1180, 1956) যে এই  $K$  তরলের তলের গঠন-এন্ট্রপি (Entropy of Surface Formation)।

**ব্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণের প্রয়োগ :** এই সমীকরণটি বিভিন্ন উদ্দেশ্যে প্রয়োগ করা যায়,—(i) প্রথমতঃ, তরলের তল-টান সম্পর্কিত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদি হইতে উহার সংকট তাপমাত্রা হিসাব করা যায়, (ii) দ্বিতীয়তঃ, এই

সমীকরণের সাহায্যে তরলের আণবিক ভর গণনা করা যায়, (iii) তৃতীয়তঃ, কোন তরল বৃক্ত-অণু (associated) প্রকৃতির কিনা, তাহা এই সমীকরণের সাহায্যে নির্ধারণ করা যাইতে পারে, কারণ সাধারণতঃ এইরূপ মনে করা হয় যে, বৃক্ত-অণু তরলের ক্ষেত্রে ইয়োটেডোয়েস ফ্র্যাক,  $K$ -এর মান  $2.12$  অপেক্ষা ভিন্ন।

**ভল-টান হইতে আণবিক ভর নির্ধারণ :** গ্র্যামজে ও শীল্ডস্ কর্তৃক প্রাপ্ত ভল-টান সম্বন্ধীয় বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে উপরোক্ত সমীকরণটি প্রয়োগ করিয়া আণবিক ভর হিসাব করিবার পদ্ধতি নিম্নের উদাহরণটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 1.  $10^{\circ}\text{C}$  ও  $55^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বেঞ্জিনের ভল-টান যথাক্রমে  $30.2$  ও  $28.2$  ডাইন/সেটিনিটার এবং ঘনত্ব যথাক্রমে  $0.890$  ও  $0.874$ । বেঞ্জিনের আণবিক ভর নির্ণয় কর।

$T_1$  তাপমাত্রায় ভল-টান ও ঘনত্ব যথাক্রমে  $\gamma_1$  ও  $d_1$  এবং  $T_2$  তাপমাত্রায়  $\gamma_2$  ও  $d_2$  ধরিয়া গ্র্যামজে ও শীল্ডস্ সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যায় :

$$\gamma_1 \left( \frac{M}{d_1} \right)^{\frac{2}{3}} = 2.12 (T_2 - T_1 - 6), \text{ এবং}$$

$$\gamma_2 \left( \frac{M}{d_2} \right)^{\frac{2}{3}} = 2.12 (T_2 - T_2 - 6)$$

এই সমীকরণ দুইটির প্রথমটি হইতে দ্বিতীয়টি বিয়োগ করিয়া পাওয়া যায় :

$$\gamma_1 \left( \frac{M}{d_1} \right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left( \frac{M}{d_2} \right)^{\frac{2}{3}} = 2.12 (T_2 - T_1)$$

$$\text{অর্থাৎ, } M^{\frac{2}{3}} \left\{ \gamma_1 \left( \frac{1}{d_1} \right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left( \frac{1}{d_2} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} = 2.12 (T_2 - T_1)$$

$$\text{অর্থাৎ, } M = \left\{ \frac{2.12 (T_2 - T_1)}{\gamma_1 \left( \frac{1}{d_1} \right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left( \frac{1}{d_2} \right)^{\frac{2}{3}}} \right\}^{\frac{3}{2}}$$

এই সমীকরণটিতে  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  এবং  $\gamma_1$  ও  $\gamma_2$  বাষ্পচাপের মান বসাইয়া বেঞ্জিনের আণবিক ভর পাওয়া যায়  $78.8$ ; ইহা বেঞ্জিনের আণবিক ভরের তথ্যীয় মান  $78$ -এর সহিত বৃহৎ সামঞ্জস্যপূর্ণ।

**প্যারাচর (Parachor) :** তাপমাত্রার সহিত ভল-টানের মান পরিবর্তন আরও অধিক সঙ্গতিপূর্ণভাবে প্রকাশ করা যায় নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে, যাহা ম্যাক্লেড্ সমীকরণ (McLeod Equation) নামে খ্যাত :

$$\gamma = k [D - d]^4 \quad \dots \quad \dots \quad (7.3)$$

ইহাতে  $D$  ও  $d$  হইল যথাক্রমে কোন তরল ও উহার বাষ্পের ঘনত্ব,  $\gamma$  ভল-টান এবং  $k$  একটি ফ্র্যাক রাশি, যাহাকে ম্যাক্লেড্ ফ্র্যাক (McLeod Constant) বলা হয়। প্রত্যেক তরলের ম্যাক্লেড্ ফ্র্যাকের এক-একটি নিজস্ব মান আছে এবং

এই মান তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল নহে। কোন পদার্থের আণবিক ভর  $M$  হইলে উহার প্যারাকর  $P$  নিম্নোক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয় :

$$P = Mk^{\frac{1}{4}} = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d} \quad \dots \quad (7.4)$$

অর্থাৎ, কোন পদার্থের ম্যাক্সউড ফ্রবকের চতুর্থ ঘাত-মূল (fourth root) ও আণবিক ভরের গুণফলকে উহার প্যারাকর বলা হয়।

পারমাণবিক ও সংগঠনী প্যারাকরসমূহ

পদমাণু	প্যারাকর	গঠন	প্যারাকর
ক্যবন	4.8	ত্রি-বন্ধন	23.2
চাইট্রোজেন	17.1	ত্রি-বন্ধন	46.6
অক্সিজেন	20.0	সেমিপোলার বন্ধন	1.6
অক্সিজেন (এটাবে)	60.0	পোলার বন্ধন	6.1
সুয়োবিন	53.8	গ্রাপথালিন বন্ধন	12.2
গ্রোমিন	68.0	পঞ্চ-পদমাণুক বন্ধন	8.5
নাইট্রোজেন	12.5	অষ্ট-পদমাণুক বন্ধন	2.4

ভরলের ঘনত্ব,  $D$ -এর তুলনায় যদি উহার বাষ্পের ঘনত্ব,  $d$ -এর মান নিতান্তই নগণ্য বলিয়া উল্লিখিত সমীকরণে হিসাব-বহির্ভূত রাখা হয়, তাহা হইলে সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে :

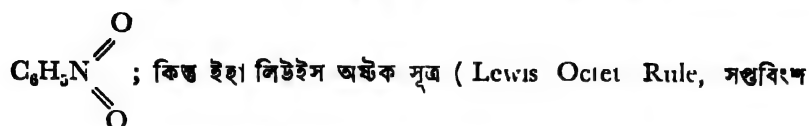
$$P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d} = \gamma^{\frac{1}{4}} V \quad \dots \quad (7.5)$$

এই সমীকরণে এক মোল পরিমাণ ভরলের আয়তন, অর্থাৎ মোলার আয়তনকে  $V$  ধরা হইয়াছে। যে তাপমাত্রায় কোন ভরলের ভল-টানের মান একক, সেই তাপ-মাত্রায় ভরলটির মোলার আয়তন উহার প্যারাকরের সমান হইবে। কাজেই, যে বিশেষ অবস্থায় কোন ভরলের ভল-টানের মান একক, সেই অবস্থায় ভরলটির মোলার আয়তন ও প্যারাকর অভিন্ন মনে করা যায়। অতএব, বিভিন্ন ভরলের প্যারাকরের মান তুলনা করিলে প্রকৃতপক্ষে একক ভল-টান বিশিষ্ট অবস্থায় উহাদের মোলার আয়তনের তুলনা করা যু্যবার।

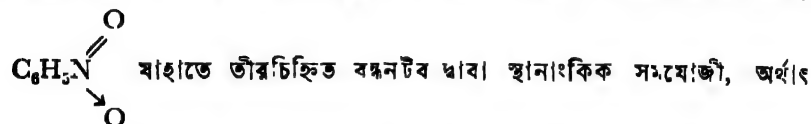
বিজ্ঞানী সাগডেন ( Sugden ) প্রমাণ করিয়াছেন যে, প্যারাকর মূলতঃ একটি সংযোগী ধর্ম ( additive property ), অর্থাৎ সংযোগ-পদ্ধতির বিভিন্নতা অনুযায়ী প্রত্যেক পদমাণুর প্যারাকরের এক-একটি নিজস্ব নির্দিষ্ট মান থাকে। মোলের প্যারাকরের মান উপরোক্ত তালিকায় লিপিবদ্ধ করা হইয়াছে। যেহেতু ত্রি-বন্ধন, দ্বি-বন্ধন ও স্থানাংকিক সমযোণী ( co-ordinate covalent ) বন্ধনের প্যারাকরের



মান বিভিন্ন ও সুনির্দিষ্ট, অতএব কোন যৌগের প্যারাকরের মান নির্ণয় করিয়া যৌগটির একাধিক সম্ভবপর আণবিক সংকেতের মধ্যে কোনটি উহার প্রকৃত সংকেত তাহা নির্ণয় করা যাইতে পারে। দৃষ্টান্তস্বরূপ, নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর গণনা করা যাইতে পারে। নাইট্রোজেন পরমাণুর পঞ্চ-বোন্ডাতার (pentavalency) প্রচলিত ধারণা অনুসারে নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক সংকেত লেখা যাইতে পারে



অধ্যায় দ্রষ্টব্য) অনুসারে সম্ভবপর বলিয়া মনে করা যায় না, কারণ এইরূপ সংকেতে নাইট্রোজেনের চতুর্দিকে দশটি (অর্থাৎ, পাঁচ জোড়া) ইলেকট্রনের অস্তিত্ব স্বীকার করিতে হয়। কাজেই নাইট্রোবেঞ্জিনের অপর আণবিক সংকেত হইতে পারে



অর্ধসমাবর্তক (semipolar) বন্ধন বুঝায় এবং নাইট্রোজেন পরমাণু হইতে প্রাপ্ত এক জোড়া ইলেকট্রন দ্বারাই এইকণ বন্ধন গঠিত হইতে পারে। উল্লিখিত প্রথম আণবিক সংকেত হইতে নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর হিসাব করিলে পাওয়া যায় 288.9 এবং দ্বিতীয় সংকেত হইতে পাওয়া যায় 264.1। বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নাইট্রোবেঞ্জিনের প্যারাকর পাওয়া যায় 261.5, যাহা দ্বিতীয় আণবিক সংকেতটির সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

দ্রষ্টব্য : শিক্ষাধিগণের লক্ষ্য রাখিতে হইবে যে প্যারাকর, আণবিক আয়তন, প্রভৃতি তাহাদের গৌরবময় দিনগুলি হইতে চিরনির্বাসিত হইয়াছে, এবং আধুনিক রসায়নবিদগণ এইরূপ বিভ্রান্তির পদ্ধতিগুলি আর ব্যবহারই করেন না। আধুনিক যুগে ‘কামান ও বোমা’ যেমন তীর-ধনুকের স্থান দখল করিয়াছে, তেমনি প্যারাকর, ইত্যাদির স্থান গ্রহণ করিয়াছে I R., N M. R., X-রশ্মি ইত্যাদি অধিকতর শক্তিশালী প্রক্রিয়া, কারণ ইহার। আরও নিশ্চিতভাবে গঠনগত প্রশ্নসমূহের সমাধান করিতে সক্ষম।

### (১.৩) তরলের সান্দ্রতা

### (Viscosity of Liquids)

সান্দ্রতার ধারণা : কোন তরল যখন প্রবাহিত হয়, তখন উহার প্রতিটি অংশ সম্বন্ধিত অপর অংশের পাশ দিয়া প্রবাহিত হইবার সময় অবশ্যই কিছুটা

বাধাপ্রাপ্ত হয় ; ইহা অনেকটা যেন দুইটি কঠিন পদার্থের মধ্যে পারস্পরিক ঘর্ষণ-জনিত বাধার অনুরূপ। কোন তরলের সাল্প্রতা তরলটির অভ্যন্তরীণ ঘর্ষণের পরিমাণ সূচিত করে এবং সাল্প্রতার মান দ্বারা তরলের প্রবাহের হার (rate of flow) নির্ণীত হয়। স্বভাবতঃই বুঝা যায়, মধু ও বোলা গুড়ের সাল্প্রতা জলের অপেক্ষা অধিক। সাধারণ ভাষায় মধুকে ঘন ও জলকে পাতলা বলা হয় ; এই ধর্মকে বিজ্ঞানের ভাষায় বলা হয় সাল্প্রতা।

নিম্নের ৩৪নং চিত্রে প্রদর্শিত P সমতলের সংস্পর্শে প্রবাহমান কোন তরলের অবস্থা হইতে সাল্প্রতা-বিষয়ক আঙ্গিক (qualitative) ও মাত্রিক (quantitative) ধারণা সহজেই করা যাইতে পারে। এই প্রবাহ-পদ্ধতিতে দুইটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয় বিশেষভাবে লক্ষণীয়। প্রথমতঃ সমতলটির সহিত স্পর্শকভাবে (tangential) ক্রিয়মান ও ত্বলেব প্রবাহমুখী একটি বল সমতলটির উপরে ক্রিয়া করিবে এবং সমতলটি স্থিরসংবদ্ধ না হইলে উহা প্রবাহ-পথ বরাবর চলিবার প্রবণতা লাভ করিবে। দ্বিতীয়তঃ, তরলের বিভিন্ন আনুভূমিক স্তরের মধ্যে প্রবাহ-পথের সমকোণে গতিবেগের একটি ঢাল (velocity gradient) সৃষ্টি হইবে ; অর্থাৎ কথায় বলা যায়, স্থিরসংবদ্ধ তল P-তে প্রবাহের গতিবেগ শূন্য (0), এবং প্রবাহ-পথের সমকোণে যতই ক্রমাগত অধিক উচ্চতায় যাওয়া যায়, ততই

গতিবেগ ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়। সহজ কথায়, তরলের প্রবাহের গতিবেগ উচ্চ স্তরে অধিক ও নিম্ন স্তরে কম হয়। স্বভাবতঃই P সমতলের উপরে স্পর্শকভাবে ক্রিয়মান ত্বলেব পরিমাণ ঐ ত্বলের ক্ষেত্রফল ও গতিবেগের ঢালের উপরে নির্ভর-

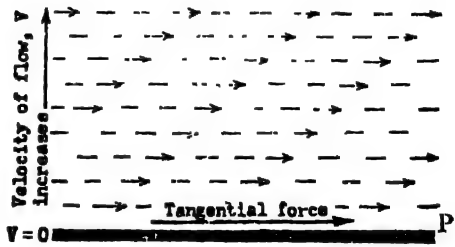


Fig. 34

শীল। গতিবেগের ঢাল একক স্থিতিত্বের উপর প্রবাহী ত্বলেব স্পর্শক সান্দ্রিক টান। হইলে প্রতি একক ক্ষেত্রফলের উপর ক্রিয়ায়িত স্পর্শক-ত্বলেব (tangential force) পরিমাণকে বলা হয়, তরলের সাল্প্রতা-গুণাংক (co-efficient of viscosity) অথবা কেবল সাল্প্রতা (viscosity), ইহা  $\eta$  চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়। বস্তুতঃ, যে কোন তরলের প্রবাহী-ধর্ম তাহার সাল্প্রতার দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় ; সাল্প্রতার মান যত অধিক হয়, তরলের প্রবাহ-প্রবণতা তত কমে। সাল্প্রতা-সম্পর্কিত উল্লিখিত ধারণাটি উপরোক্ত স্থিরসংবদ্ধ নিষ্কল সমতলটির (P) অনুপস্থিতিতেও, অর্থাৎ বহমান তরলের অভ্যন্তরভাগের ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য ; সুতরাং তরলের সাল্প্রতা নিম্নোক্ত সূত্রটির দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\therefore \text{সাল্পতা-গুণাংক, } \eta = \frac{\text{স্পর্শক বল}}{\text{ক্ষেত্রফল} \times \text{গতিবেগের ঢাল}}$$

যেহেতু বলের একক হইল ডাইন, ক্ষেত্রফলের একক বর্গ-সেন্টিমিটার, (cm)<sup>2</sup> এবং গতিবেগের ঢালের একক সেন্টিমিটার/সেকেন্ড-সেন্টিমিটার; অর্থাৎ সেকেন্ড<sup>-1</sup> অতএব সাল্পতার একক হইবে ডাইন-সেকেন্ড/বর্গ সেন্টিমিটার; N.s/m<sup>2</sup> (in S. I. units)।

সাল্পতার এই একককে বলা হয় পয়েস (Poise); এই নামকরণ করা হইয়াছে বিজ্ঞানী পোয়াসিউল-এর (Poiseuille) নামানুসারে। কারণ, সর্বপ্রথম তিনিই কৈশিক নলের (capillaries) মধ্যে তরলের প্রবাহ সম্বন্ধে বিবিধ গবেষণা করেন। পরীক্ষানলের সাধারণ তাপমাত্রায় জলের সাল্পতা প্রায় 1 সেন্টিপয়েস, আর গ্লিসারিনের প্রায় 800 সেন্টিপয়েস।

উপরোক্ত সংজ্ঞানুযায়ী সাল্পতার যে মান স্থিরীকৃত হয় তাহাকে বলা হয় পরম সাল্পতা (absolute viscosity); ইহাকে কখন-কখনো গতীয় সাল্পতা (dynamic viscosity)-ও বলে। শিল্পক্ষেত্রে অবশ্য সাধারণতঃ ব্যবহৃত হয় সূত সাল্পতা (kinematic viscosity), বাহার পরিমাণ হইল পরম সাল্পতা/ঘনত্ব।

**পরীক্ষার সাহায্যে সাল্পতা নির্ধারণ:** তরলের সাল্পতা নিরূপণের সর্বাধিক প্রচলিত পদ্ধতি হইল, কোন নির্দিষ্ট দৈর্ঘ্যের কৈশিক নলের ভিতর দিয়া কোন

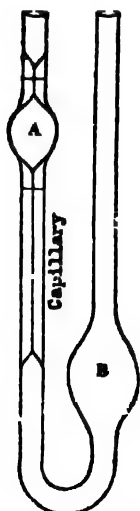


Fig. 35-

অস্‌ওয়াল্ড ভিসকোমিটার উপরের A গোলকে প্রবেশ করানো হয় এবং এখন এই অবস্থায় তরলটিকে মাধ্যাকর্ষণের প্রভাবে কৈশিক নলের ভিতর দিয়া নীচে প্রবাহিত হইতে

নির্দিষ্ট আয়তন তরল প্রবাহিত হইতে যে সময় লাগে তাহা পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করা এবং জ্ঞাত সাল্পতাবিশিষ্ট সমপরিমাণ অপর কোন তরলের অনুরূপ প্রবাহের সময়ের সহিত উহাকে তুলনা করা। এই উদ্দেশ্যে সচরাচর ব্যবহৃত যন্ত্র হইল 'অস্‌ওয়াল্ড ভিসকোমিটার' (Ostwald Viscometer), যাহাকে কখন-কখনো ভিসকোসিমিটারও (Viscosimeter) বলা হয়। 35 নং চিত্রে এই যন্ত্রের একটি সাধারণ রূপ প্রদর্শিত হইল।

পরীক্ষণীয় তরলের কোন নির্দিষ্ট জ্ঞাত আয়তন পরিমাণ একটি পিপেটের সাহায্যে ভিসকোমিটারের নিয়ন্ত্রণের B-গোলকে লওয়া হয় এবং পরীক্ষাকালে সর্বক্ষণ সমান তাপমাত্রা বজায় রাখিবার জন্য ভিসকোমিটারের গলা অবধি একটি থার্মো-স্টাট যন্ত্রে নিমজ্জিত রাখা হয়। অতঃপর B-গোলকের সহিত যুক্ত নলটির উপরের খোলা মুখে ধীরে ধীরে ফুঁ দিয়া তরলটিকে

দেওয়া হয়। কৈলিক নলের গায়ে অঙ্কিত (Fig. 35) দুইটি নির্দিষ্ট দাগের মধ্যবর্তী ব্যবধান অতিক্রম করিতে তরল-তলের যে সময় লাগে তাহা এক বিশেষ ধরনের ঘড়ির (স্টপ ওয়াচ) সাহায্যে নির্ণয় করা হয়। অতঃপর জাত সাল্পিতা-বিশিষ্ট কোন তরলের (যেমন জলের) ক্ষেত্রে অনুরূপ প্রবাহের সময়ও স্থির করা হয়। এই পরীক্ষার সর্বপ্রকার প্রয়োজনীয় সতর্কতা অবলম্বিত হইলে তরল দুটির পরম সাল্পিতা উহাদের প্রবাহ-কাল ও ঘনত্বের গুণফলের সমানুপাতিক হয়,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 d_1}{t_2 d_2} \dots \dots \dots (7.6)$$

এই সমীকরণটি হইতে পরীক্ষণীয় তরলটির সাল্পিতা সহজেই হিসাব করিয়া পাওয়া যায়। ঘনত্বকে হিসাবের মধ্যে না ধরিয়া সমীকরণ হইতে সূত্র সাল্পিতার (Kinematic viscosity) মানও পাওয়া যাইতে পারে।

**সাল্পিতা-মানের গুরুত্ব ( Viscosity Values and their importance ) :**  
তরলের অনেক ধর্ম উহার সাল্পিতার মানের উপর নির্ভরশীল ; যেমন তরলের ভিত্তর দিয়া কোন কঠিন পদার্থের পতনের গতিবেগ, কোন দ্রবমুখ হইতে বা কোন নলের ভিত্তর দিয়া তরলের প্রবাহের হার, তরলের মধ্যে আবদ্ধ বুদবুদের উর্ধগতি, তরলের অভ্যন্তরে কোন কঠিন পদার্থের যে-কোন প্রকার চলাচল, প্রভৃতি। অবশ্য এই সকল পদ্ধতির হার-ই কেবল তরলের সাল্পিতা দ্বারা প্রভাবিত হয়, পদ্ধতির সাম্যাবস্থার উপর উহার কোনরূপ প্রভাব নাই, কারণ সাল্পিতার সংজ্ঞা হইতেই বুঝা যায় যে, ইহা সময়ের পরিমাণ-ভিত্তিক একটি ধর্ম। কাজেই তরলের সাল্পিতাকে হার-নির্দেশক ধর্ম ( rate property ) বলা হয় এবং এই ধর্ম-সম্পর্কিত পদ্ধতিকে হার-নির্দেশক পদ্ধতি ( rate process ) বলা হয়, সাম্যাবস্থা-নির্দেশক পদ্ধতি (equilibrium process ) নহে।

সাধারণ তরল পদার্থগুলির সাল্পিতার মান বিভিন্ন তরলের ক্ষেত্রে যথেষ্ট কম-বেশী হইয়া থাকে ; যেমন—মোটামুটি সাধারণ তাপমাত্রায় ইথারের সাল্পিতা প্রায় 2 মিলিপয়েস এবং গ্লিসারিনের প্রায় 10 পয়েস। সাধারণ তাপমাত্রায় জলের সাল্পিতা মোটামুটিভাবে 1 সেন্টিপয়েস ; আর তরল হিলিয়াম II ( পৃষ্ঠা ৭৯ ) তরল পদার্থ হইলেও উহার সাল্পিতা বিস্ময়করভাবে কম, জলের সাল্পিতার কমপক্ষে দশ লক্ষ ভাগের এক ভাগ মাত্র।

**সাল্পিতার উপরে তাপমাত্রার প্রভাব :** তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে তরলের সাল্পিতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়, অর্থাৎ উচ্চতর তাপমাত্রায় যে-কোন তরল অধিকতর অবাধ-প্রবাহী হইতে থাকে। তরলের এই আচরণ গ্যাসের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত,—গ্যাসের সাল্পিতা তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে-সঙ্গে ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। ইহাতে বুঝা

যায়, সান্দ্রভাষ্মের উৎপত্তির মূল কারণ-ই তরল ও গ্যাসের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ বিভিন্ন। গ্যাসের ক্ষেত্রে, অণুসমূহের ইতিমত্তঃ, লক্ষ্যহীন, যথেষ্ট চলন-গতির (Kinetic motion) প্রভাবে বিভিন্ন গ্যাসীয় স্তরের মধ্যে ভরবেগের আদান-প্রদান (momentum transport) ঘটে এবং ইহাই গ্যাসীয় সান্দ্রতাব উৎপত্তির মূল কারণ। তুলনামূলকভাবে বলা যায়, ইহা যেন সমান্তরাল পথে, অংচ অসমান গতিতে ধাবমান দুইটি ট্রেনের কামরা থেকে কতকগুলি লোকের এক ট্রেন হইতে অপর ট্রেনে ইতিমত্তঃ লাফালাফি করিবার মত ব্যাপার। এইকপ পারস্পরিক ইতিমত্তঃ স্থানবিন্যাসের ফলে নিঃসন্দেহে দ্রুততর ট্রেনটির গতিবেগ মন্থরগতি ট্রেনটির তুলনায় যথেষ্ট মন্দীভূত হইবে। এই তুলনামূলক চিত্রে, মনে কবা যায় যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে লোকগুলি উত্তেজিত হইয়া আরও ঘন-ঘন স্থান পরিবর্তন করিবে এবং ইহার ফলে দ্রুতগতি ট্রেনটির গতিবেগ আরও বেশী মন্দীভূত হইবে। অনুকপভাবে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে গ্যাসীয় স্তরগুলিব্যুৎ গতিমন্দন (retardation) বৃদ্ধি পায়, অর্থাৎ গ্যাসের সান্দ্রতা বাড়ে। পক্ষান্তরে, তরলের সান্দ্রতা উচার অভ্যন্তরীণ আসক্তি (internal cohesion) বা আন্তঃআণবিক আকর্ষণের (intermolecular attraction) হ্রাস-বৃদ্ধির উপরে নির্ভরশীল; কাজেই তাপমাত্রা বৃদ্ধি পাইলে তরলের সান্দ্রতা কমে। প্রকৃতির এইরূপ ব্যবস্থা বিশেষ মঙ্গলজনক; কারণ, জ্বরে দেহ উত্তপ্ত হইলে রক্ত চলাচল আরও সহজ ও অব্যাহত হওয়া বাঞ্ছনীয় এবং ইহা বস্তুর সান্দ্রতা হ্রাস হওয়ার ফলেই সম্ভব হয়, যাচাতে হৃৎপিণ্ডের স্পন্দন বা যান্ত্রিক সংকোচন-প্রসারণ ক্রিয়ায় উপরে অথবা অতিরিক্ত চাপ না পড়ে।

## (১) আলোক সক্রিয় বস্তু (Optical Properties)

(২১) আলোক-ব্র'শ্মার আবর্তন (Optical Rotation): অনেক পদার্থ বিশেষতঃ কোন-কোন প্রাকৃতিক জৈব যৌগ, যথা শর্করা, অ্যামিড, আলকালয়েড (alkaloid), অ্যামিনো অ্যাসিড, ইত্যাদির একটি উল্লেখযোগ্য ধর্ম হইল, সমতল-পোলারাইজড আলোকরশ্মি (plane polarised ray) এই সকল পদার্থের মাধ্যমে প্রবাহিত করিলে পোলারাইজেশন-সমতলটি (plane of polarisation) কোন নির্দিষ্ট কোণ-পরিমাণ আবর্তিত হয়। এইরূপ যে-সকল পদার্থের প্রভাবে সমতল-পোলারাইজড আলোকের পোলারাইজেশন-সমতল আবর্তিত হয়, তাহাদের আলোক-সক্রিয় (optically active) পদার্থ এবং এই ধর্মকে আলোকাবর্তন বলা হয়; যে-সকল পদার্থ পোলারাইজেশন সমতলকে দক্ষিণ দিকে আবর্তিত

করে তাহাদিগকে দক্ষিণাবর্তী ( dextro-rotatory ) পদার্থ, এবং যে-সকল পদার্থ সমতলটিকে বাম দিকে আবর্তিত করে তাহাদিগকে বামাবর্তী ( laevo-rotatory ) পদার্থ বলে।

সাধারণতঃ কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের আলোকের (যথা সোডিয়াম-আলোক) ক্ষেত্রে বিভিন্ন পদার্থের আপেক্ষিক আবর্তন তুলনা করা সুবিধাজনক। বিস্তৃত তরঙ্গের আপেক্ষিক আবর্তন ক্ষমতা (specific rotatory power) নিম্নোক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয় :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{ld} \quad \dots \quad (7.7)$$

এই সমীকরণে  $[\alpha]_D^t$  হইল  $t^\circ C$  তাপমাত্রায় সোডিয়াম D-বেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্যের ক্ষেত্রে তরঙ্গের আপেক্ষিক আবর্তন ক্ষমতা,  $l$  হইল তরঙ্গস্তম্ভের যে দৈর্ঘ্যকে আলোক অভিক্রম করে তাহার ডেসিমিটার এককে প্রকাশিত মান এবং  $d$  তরঙ্গের ঘনত্ব। আলোক-সক্রিয় পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে ঘনত্ব  $d$ -এর স্থলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব  $c$  বসাইলে উল্লিখিত সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{lc} ; \quad [\alpha_M]_D^t = \frac{M}{100} [\alpha]_D^t \quad \dots \quad (7.8)$$

এই সমীকরণে দ্রবণের গাঢ়তাব মান  $c$  গ্রাম/ঘন সেন্টিমিটার এককে প্রকাশিত। 7.8 নং সমীকরণ দ্বারা পদার্থটির আণবিক আবর্তন (molecular rotation) পাওয়া যায়। পোলারিমিটার (polarimeter) নামক যন্ত্রের সাহায্যে পদার্থের আলোক-সক্রিয়তা ধর্মের পরিমাপ করা যায়। এই যন্ত্রের গঠনপদ্ধতি ও কার্য-প্রণালী ফলিত ভৌত রসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে দ্রষ্টব্য। শর্করা, অ্যাল-কালয়েড, প্রভৃতি আলোক-সক্রিয় পদার্থের আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম পরিমাপ করিয়া উহাদের দ্রুত ও সঠিক মাত্রিক বিশ্লেষণ (quantitative) করা সম্ভবপর। শর্করা শিল্পে এই উদ্দেশ্যে পোলারিমিটার যন্ত্র প্রায়শই ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

আলোক-সক্রিয়তা ও রাসায়নিক গঠন (Optical Activity and Chemical Constitution) : জৈব যৌগের আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম যে উহাদের কোন একপ্রকার অপ্রতিসমতার (asymmetry) ফল, তাহা বিখ্যাত ফরাসী বিজ্ঞানী লুই পাস্তুর-ই (Louis Pasteur) সর্বপ্রথম মোটামুটিভাবে নির্দেশ করিয়াছিলেন ; কিন্তু আলোক-সক্রিয়তার মূল কারণ সঠিকভাবে আবিষ্কারের কৃতিত্ব ভ্যান্ট হফ্ (Van't Hoff) ও ল্য বেল (Le Bel) নামক বিজ্ঞানীদ্বয়ের প্রাপ্য। ভ্যান্ট হফ্ এইরূপ মত প্রকাশ করেন যে, কার্বন-পরমাণুর চারটি যোজ্যতা একটি নিশ্চয়িত

চতুস্তলক (regular tetrahedron) চারটি শীর্ষবিন্দুর দিকে প্রসারিত থাকে, আর কার্বন-পরমাণুটি থাকে উহার কেন্দ্রে। কার্বনের সহিত যুক্ত চারটি মূলক-ই যদি পরস্পর সম্পূর্ণ বিভিন্ন হয়, তাহা হইলে কেন্দ্রীয় কার্বন-পরমাণুটিকে বলা হয় অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু (asymmetric carbon atom)। ত্রি-মাত্রিক নক্সার (spatial model) সাহায্যে সহজেই দেখানো যায় যে, এইরূপ ক্ষেত্রে অপ্রতিসম কেন্দ্রীয় কার্বন-পরমাণুটির চতুঃপার্শ্বে মূলক চারটিকে দুইটি বিভিন্নভাবে সাজানো যাইতে পারে ; ইহার ফলে দুইটি সমাবয়বী (isomeric) অণুর উৎপত্তি ঘটে, যাহাদের পারস্পরিক সম্পর্ক কোন বস্তুর সহিত উহার দর্পণ-প্রতিচ্ছবির (mirror image) সহিত তুলনীয়, এবং যাহাদিগকে কিছুতেই পরস্পরের উপরে সঠিকভাবে উপস্থাপিত (superimposed) করা যায় না। আমাদের দক্ষিণ বাহুর সহিত বাম বাহুর যে সম্পর্ক, উল্লিখিত অণু দুইটির মধ্যেও সেই একই সম্পর্ক ; দক্ষিণ বাহুকে যেমন কিছুতেই বাম বাহুর উপর সঠিকভাবে উপস্থাপিত করা যায় না, অর্থাৎ মহাশূণ্যে (space) উভয়ে যেমন একই স্থান অধিকার করিতে পারে না, সমাবয়বী অণু দুইটিও ঠিক তেমনই পরস্পরের অসিক্স দর্পণ-প্রতিবিম্ব এবং পরস্পরের উপরে উপস্থাপন-অযোগ্য (non-superimposable)। এই দুইটি প্রতিক্রিয় পদার্থের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মাদি সর্বাংশে পরস্পরের অনুরূপ ; শুধু একমাত্র পার্থক্য এই যে, সামন্তলিক আলোকের তল (plane of polarisation) উহাদের একটির মাধ্যমে দক্ষিণ পার্শ্বে, এবং অপরটির মাধ্যমে বাম পার্শ্বে সমান কোণ পরিমাণ আবর্তিত হয়। এই মতবাদের সপক্ষে এইরূপ দেখা গিয়াছে যে, যে-সকল জৈব যৌগে অন্ততঃ একটি অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু বর্তমান, তাহাদের সকলেরই দক্ষিণাবর্তী ও বামাবর্তী এই দুইটি বিভিন্ন রূপ আছে ; অবশ্য আবর্তনের পরিমাণ তৎসত্ত্বেও হিসাব করিবার কোন উপায় অন্মোষণে আবিস্কৃত হয় নাই।

আণবিক অপ্রতিসমতা-উদ্ভূত এইরূপ আলোক-সক্রিয়তা ধর্ম কেবল যে কার্বন দ্বারা জৈব যৌগেই দেখা যায়, এমন নহে ; বহুযোজী (চার বা ততোধিক যোজ্যতা বিশিষ্ট) মৌল দ্বারা অপ্রতিসম আণবিক গঠন বিশিষ্ট সকল যৌগেই আলোক সক্রিয়তা ধর্ম লক্ষিত হয়। কোবাল্ট, প্লাটিনাম, সিলিকন, টিন, প্রভৃতি মৌলসকল বিভিন্ন আলোক সক্রিয় যৌগ প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে এবং উহাদের আণবিক গঠনে অপ্রতিসমতার অন্তিত্ব প্রতিপন্ন করা গিয়াছে।

জল, অ্যালকোহল, প্রভৃতি অনেক বহু পরার্থ যদিও সাধারণ বিচারে আলোক-সক্রিয় নহে, কিন্তু শক্তিশালী চৌম্বককের মধ্যে রাখা হইলে ইহাদের মাধ্যমেও সামন্তলিক আলোকের তল আবর্তিত হয় ; এইরূপ পরাবর্তনকে বলা হয় চৌম্বকীয় পরাবর্তন (magnetic rotation)। বিজ্ঞানী পার্কিন (Perkin) প্রতিপন্ন করিয়াছেন যে, এইরূপ চৌম্বকীয় পরাবর্তন বহুলাংশেই পদার্থের একটি সংযোগী ধর্ম (additive property)।

(২.২) আলোকের প্রতিসরণ (Refraction of Light) : যে কোন তরলের প্রতিসরণাংক (refractive index) তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল। কাজেই তাপনিরপেক্ষভাবে বিভিন্ন তরলের প্রতিসরণ ক্ষমতা পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে ১৮১০ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী লরেন্স (Lorenz) ও লরেন্টজ (Lorentz) পুরাপুরি তাত্ত্বিক যুক্তির উপর নির্ভর করিয়া আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক (specific refraction constant),  $r$  এবং মোলার প্রতিসরণ (molar refraction),  $R = Mr$ , যটি নিম্নলিখিত সমীকরণ দুইটিতে উপনীত হন :

$$r = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad R = Mr = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (7.9)$$

এই সমীকরণে  $\mu$  হইল তরলের প্রতিসরণাংক এবং  $d$  ঘনত্ব।

বিভিন্ন তরলের আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক ( ঘন সেন্টিমিটার )

পদার্থ	$\frac{\mu - 1}{d}$		$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	
	তরল	গ্যাসীয়	তরল	গ্যাসীয়
জল	০.৩১০১	০.৩৩৩৪	০.২০৬৮	০.২০৬৮
CS <sub>2</sub>	০.৪৩৪৭	০.৪৭৭৭	০.২৩৯৮	০.২৪০৫
CHCl <sub>3</sub>	০.২৬৭৪	০.৩০০০	০.১৭৭৬	০.১৭৭০

তাপমাত্রার মান একটি বিস্তৃত গণ্ডার মধ্যে যথেষ্ট পরিবর্তিত হইলেও পূর্বা-ল্লিখিত সূত্র হইতে প্রাপ্ত যে কোন তরলের  $r$  এর মান সর্বদা একই, অর্থাৎ ধ্রুবক হয় এবং ইহা তরল ও গ্যাসীয় উভয় অবস্থায়ই সমভাবে প্রযোজ্য। বিজ্ঞানী ব্রিউলো (Brühl) পরীক্ষামূলক তথ্যের ভিত্তিতে প্রস্তুত উপরোক্ত তালিকাটি হইতে এই বিষয়গুলি সহজেই বুঝা যাইবে ; এই তালিকার তথ্যসমূহ সোডিয়াম D রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোকের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

পারমাণবিক ও আণবিক প্রতিসরণ (Atomic and Molecular Refraction) : উপরোক্ত সূত্রে দেখানো হইয়াছে যে, তরলের আপেক্ষিক প্রতিসরণ ধ্রুবক ও আণবিক ভরের গুণফলকে উহার আণবিক (বা মোলার) প্রতিসরণ ( $R$ ) বলা হয়। বিজ্ঞানী ব্রিউল (Brühl) রাসায়নিক বন্ধনের প্রকার ভেদের উপর নির্ভর করিয়া প্রত্যেকটি মোল-পরিমাণের জন্য এক-একটি নিজস্ব নির্দিষ্ট  $r$ -এর মান নির্দেশ করেন এবং তাহার নাম দেন পারমাণবিক প্রতিসরণ (atomic refraction)। তিনি ইহাও প্রতিপন্ন করেন যে, যে-কোন পদার্থের আণবিক প্রতিসরণ উহার সংগঠক পদমাণুসমূহের পারমাণবিক প্রতিসরণগুলির যোগফল এবং যি-বন্ধন



প্রভৃতি বিভিন্ন সাংগঠনী বৈশিষ্ট্যাদি-জনিত প্রতিসরণের সমষ্টির সমান। কয়েকটি সাধারণ মৌলের পারমাণবিক প্রতিসরণের মান এইরূপ : হাইড্রোজেন (H), 1.051 ; হাইড্রক্সিল অক্সিজেন (O), 1.21 ; ইথারে সংবদ্ধ অক্সিজেন (O), 1.683 ; কিটোনে সংবদ্ধ অক্সিজেন (O), 2.287 ; হি-বন্ধন, 1.709 ; (Cl), 5.998 ; কার্বন (C) 2.32 ইত্যাদি।

কোন যৌগের সংকেত ও আণবিক গঠন জানা থাকিলে উহার আণবিক প্রতিসরণের মান উল্লিখিত তালিকা হইতে হিসাব করিয়া পাওয়া যাইতে পারে এবং পরীক্ষালব্ধ মানের সহিত উহার তুলনা করা যায়। কোন কোন বিশেষ ধরণের রাসায়নিক বন্ধনের অস্তিত্ব নির্ধারণ করিবার জন্য ব্রিউল অনেক যৌগের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি অবলম্বন করিয়াছিলেন। কিন্তু ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত তথ্যাদি বিশেষ বিচার-বিবেচনার পরই গ্রহণ কবিত্তে হইবে, কারণ আণবিক প্রতিসরণ ধর্মের সংযোগী প্রকৃতি সম্পূর্ণ সঠিক নহে। তদুপরি ইদানিং অবলোহিত বর্ণালী (infra-red spectrum), এন-এম-আর বর্ণালী (N. M. R. spectrum), প্রভৃতি আরও অনেক উন্নততর পদ্ধতি উদ্ভাবিত হইয়াছে।

### (১.৩) আলোক শোষণ

### ( Absorption of Light )

সাধারণ বর্ণনা (General Description) : কোন স্বচ্ছ মাধ্যমে আলোক-বর্ণি প্রবাহিত করিলে উহা মাধ্যমটির দ্বারা আংশিকভাবে শোষিত হয়। এইরূপ শোষণের পরিমাণ মাধ্যমের প্রকৃতি, আলোকেব তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য, ইত্যাদি বিভিন্ন বিষয়ের উপর নির্ভরশীল। দৃশ্যস্তররূপ বলা যায়, রঙীন দ্রবণ দৃশ্য আলোকের (visible light) অংশ-বিশেষ শোষণ করে, এবং বস্তুত:পক্ষে, এইরূপ শোষণের ফলেই দ্রবণটি রঙীন দেখায়। অপবপক্ষে, বেঞ্জিন দৃশ্য আলোক শোষণে অক্ষম বলিয়াই উহা বর্ণহীন থাকে, কিন্তু উহা আলোকের অতিবেগুনী (ultra-violet) অংশ বিশেষভাবে শোষণ করে। আলোকের এই বর্ণালী-অঞ্চল (region of the spectrum) চাক্ষুষ করিবার অনুভূতি যদি মানুষের থাকিত, তাহা হইলে বেঞ্জিন অতিমাত্রায় রঙীন দেখাইত।

আলোক-শোষণের অন্তঃপ্রকৃতি ( Mechanism of Light Absorption) : স্বভাবত:ই মনে প্রশ্ন জাগে, শোষিত আলোকের কি পরিণতি ঘটে ? আলোকের মূল প্রকৃতি-সম্বন্ধে এই তথ্যটি সর্বাগ্রে বুঝা প্রয়োজন যে, আলোক হইল অভিস্রুত অগণিত শক্তি-কণিকা, বা কোয়ান্টামের (quantum) দ্বারা-প্রবাহ; এই শক্তিকণিকাকুলিকে আলোকের ক্ষেত্রে ফোটন (Photon) বলা হয়।  $\nu$  কম্পনসংখ্যা (frequency)-বিশিষ্ট আলোকের প্রতি ফোটনের শক্তি  $h\nu$  ;

অর্থাৎ কম্পনসংখ্যা যত বেশী, আলোকের প্রতি কোয়ান্টামে নিহিত শক্তির মানও তত অধিক। একটি স্বাভাবিক তত্ত্ব (যাহাকে অণুর স্বাভাবিক অবস্থা অর্থাৎ ground state বলে) দ্বারা শোষিত এক কোয়ান্টাম আলোক অণুটির নিজস্ব আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিমাণ বৃদ্ধি করে। বর্ণালী-বিশেষজ্ঞদের (spectroscopists) ভাষায় এই তথ্যটি এই ভাবে প্রকাশ করা হয় যে, আলোকেব শক্তি কণিকা, বা কোয়ান্টাম শোষণের ফলে অণুগুলি স্বাভাবিক অবস্থা (ground state) হইতে উত্তেজিত অবস্থায় (excited state) উন্নীত হয়। এই উত্তেজনা তিন প্রকার হইতে পারে :

- |  |   |  |  |
|--|---|--|--|
| (i) ইলেক্ট্রনীয় উত্তেজনা<br>(Electronic excitation)       | } | অতিবেগুনী ও দৃশ্য বর্ণালী-<br>অঞ্চলে শোষণের ক্ষেত্রে |  |
| (ii) কম্পন-ঘটিত উত্তেজনা<br>(Vibrational excitation)       |   | }  | অবলোহিত (infra red) বর্ণালী-<br>অঞ্চলে শোষণের ক্ষেত্রে |
| ও<br>(iii) ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনা<br>(Rotational excitation) |   |  |  |

ইলেক্ট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টির জন্য সর্বাধিক পরিমাণ শক্তি আবশ্যক; ইহা অপেক্ষা কম শক্তি দরবার কম্পন-জনিত উত্তেজনা সৃষ্টিতে এবং ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনায় সর্বা-  
পেক্ষা কম শক্তির প্রয়োজন। দৃশ্য ও অতিবেগুনী আলোক শোষণের ফলে শুধু যে ইলেক্ট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টি হয় তাহা নহে, অনেক ক্ষেত্রেই এই সঙ্গে কম্পন-জনিত ও ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনাও বৃদ্ধি পায়। অপরপক্ষে, অবলোহিত আলোক শোষণের ফলে কেবল কম্পন-জনিত ও ঘূর্ণন-জনিত উত্তেজনাই সৃষ্টি হয়, ইলেক্ট্রন-ঘটিত উত্তেজনা নহে, কারণ অবলোহিত আলোকের কোয়ান্টাম-শক্তির পরিমাণ এত কম যে, উহা'ব শোষণে অণুব অভ্যন্তরে ইলেক্ট্রন-ঘটিত উত্তেজনা সৃষ্টি হইতে পারে না।

উত্তেজিত অণু স্বাভাবিক তত্ত্ব অপেক্ষা স্বভাবতঃই অনেক বেশী সক্রিয়, এবং উহা বিভিন্ন ভৌত-প্রক্রিয়ার পুনরায় স্বাভাবিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিতে পারে, অথবা অনুকূল অবস্থায় উহা রাসায়নিক বিক্রিয়ার অংশগ্রহণ করিতে পারে (আলোক-রসায়ন (Photochemistry) অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। আমরা নিম্নে পদার্থের আলোক-শোষণ ধর্মের দুইটি গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ-প্রণালী আলোচনা করিব।

(ক) আলোক-শোষণের সাহায্যে বিশ্লেষণ (Analysis by Light Absorption) : আলোক শোষণের সাহায্যে পদার্থের বিশ্লেষণ মূলতঃ 'বিয়ার-ল্যাম্বার্ট সূত্রের' (Beer-Lambert Law) উপর নির্ভরশীল। যাহা নিম্নে আলোচিত

হইয়াছে।  $I_0$  প্রাবল্য (intensity)-বিশিষ্ট আলোক-রশ্মি  $c$  গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট দ্রবণের ভিতর দিয়া চালিত করিলে এবং দ্রবণের ভিতরে আলোকের পরিচলন-পথের দৈর্ঘ্য  $d$  হইলে, বহির্গত আলোক-রশ্মির প্রাবল্য আলোক শোষণের ফলে আপতিত রশ্মির প্রাবল্য অপেক্ষা কম হয়। বহির্গত রশ্মির প্রাবল্য যদি  $I$  ধরা যায়, তাহা হইলে উহাব মান নিম্নোক্ত সূত্রের সাহায্যে পাওয়া যাইবে, যাহা 'বিয়ার-ল্যাম্বার্ট সূত্র' বা কেবল 'বিয়ার সূত্র' (Beer's Law) নামে পরিচিত :

$$I = I_0 e^{-\lambda c d} \quad \dots \dots \dots (7.10)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \ln(I/I_0) = -\lambda c d \dots \dots \dots (7.11)$$

এই সমীকরণে  $\lambda$  হইল একটি ধ্রুবক রাশি, বিভিন্ন দ্রবণের ক্ষেত্রে যাহার মান বিভিন্ন। উল্লিখিত 7.10 নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, আলোক-শোষণের পরিমাণ দ্রবণের গাঢ়তার সমানুপাতিক নহে, অর্থাৎ দ্রবণের গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করিলেই শোষণ দ্বিগুণ হয় না। প্রকৃপ্ত আলোকের (transmitted light) প্রাবল্য গাঢ়তার সূচক-অপেক্ষক হিসাবে (exponentially) পরিবর্তিত হয়, অর্থাৎ একই আধারে বৃদ্ধি কোন দ্রবণের গাঢ়তা সম-পরিমাণ বৃদ্ধি করিলে প্রকৃপ্ত আলোকের প্রাবল্য গুণোত্তর শ্রেণীর (geometric progression) হারে হ্রাস পায়। আবার, দ্রবণের গাঢ়তা অপরিবর্তিত রাখিয়া আধারের দৈর্ঘ্য বৃদ্ধি করিলেও প্রকৃপ্ত আলোকের প্রাবল্য ঐ একই প্রকার সূচক-অপেক্ষক হারে হ্রাস পায়। সূচক-মানের জটিলতা দূর করিবার জন্য বিয়ার সূত্রটিকে দশোত্তর লগারিদম-বিশিষ্ট আকারে (logarithm to the base 10) প্রকাশ করিলে এইরূপ পাওয়া যায় :

$$\log I_0/I = (\lambda/2.303) d c \dots \dots \dots (7.12)$$

এই সমীকরণে  $\log (I_0/I)$ -এর স্থলে O.D. (optical density, অর্থাৎ আলোক-ঘনত্ব) এবং  $\lambda/2.303$ -এর স্থলে (একটি ধ্রুবক রাশি)  $E$  লিখিলে বিয়ার সূত্রের সর্বাধিক সংক্ষিপ্ত রূপ পাওয়া যায় :

$$[O.D.] = E d c \dots \dots \dots (7.13)$$

দ্রবণের গাঢ়তা মোলার এককে প্রকাশ করিলে  $E$ -এর মানকে মোলার নিষ্প্রভতা গুণক (molar Extinction Coefficient), বা মোলার শোষণ-ক্ষমতা (Molar Absorptivity) বলা হয়। এই সমীকরণ হইতে দেখা যাইতেছে যে, আলোক-ঘনত্ব (O.D.) দ্রবণের গাঢ়তার সমানুপাতিক। সুতরাং যে পদার্থ বিশ্লেষণ করিতে হইবে তাহার বিভিন্ন জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণের আলোক-ঘনত্বের মান (O.D.) গাঢ়তার মান অনুযায়ী গ্রাফ কাগজে বিন্দুপাত করিলে (plotted) একটি প্রমাণ রেখা (calibration curve) পাওয়া যাইবে, যাহা 7.13 নং সমীকরণ অনুযায়ী গ্রাফের মূলবিন্দুগামী কোন সরলরেখা হইবে। কাজেই অজানা গাঢ়তার কোন দ্রবণের

আলোক-ঘনত্ব পরিমাপ করিলে ঐ দ্রবণের প্রমাণ রেখা হইতে অতি সহজেই দ্রবণটির গাঢ়তা জানা যাইতে পারে। কলরিমিটার-যটি বিভিন্ন বিশ্লেষণ প্রণালীতে এই পদ্ধতি প্রায়শই ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

**জটিল্য :** O. D.-এর মান সর্বদাই ধনাত্মক (+) রাশি হয়, কারণ আলোক শোষিত হইলে  $I_0$ -এর মান I-এর মান অপেক্ষা বড় হইতেই হইবে। উদাহরণস্বরূপ,  $O. D. = 1$ -এর অর্থ হইল যে বহির্গামী রশ্মির তীব্রতা (I) অন্তর্গামী রশ্মির তীব্রতা ( $I_0$ )-ব এক দশমাংশ মাত্র।

**(খ) শোষণ-বর্ণালী ও রাসায়নিক গঠন (Absorption Spectrum and Chemical Constitution) :** যে-কোন যৌগের শোষণ বর্ণালী (absorption spectrum) উহার রাসায়নিক গঠনের সহিত ঘনিষ্ঠ সম্পর্কযুক্ত। অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের জন্য উন্নত ধরনের যন্ত্রপাতি আবিষ্কারের পূর্বে কোন পদার্থের সম্ভবপর একাধিক বিকল্প গঠনের মধ্যে কোনটি উহার প্রকৃত গঠন, তাহা নির্ধারণের জন্য কেবল দৃশ্য ও অতিবেগুনী বর্ণালী ব্যবহার করা হইত। কিন্তু দৃশ্য ও অতিবেগুনী বর্ণালী-ভিত্তিক পদ্ধতি খুব একটা নির্ভরযোগ্য নহে; পক্ষান্তরে, অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের সাহায্যে প্রাপ্ত তথ্যাদি যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য। এইজন্য বর্তমানকালে বিভিন্ন জৈব যৌগের আণবিক গঠন সনাক্তিকরণ ও স্থিরীকরণের জন্য অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণ পদ্ধতি সমধিক প্রচলিত হইয়াছে।

**অবলোহিত আলোক-শোষণ (Infra-red Absorption) :** জৈব-রাসায়নবিদগণের আলোচ্য বিভিন্ন অণুর গঠনমূলক পরীক্ষা নিরীক্ষার জন্য অবলোহিত আলোক শোষণ পরিমাপক যন্ত্র (I. R. spectrometer) একটি অতি

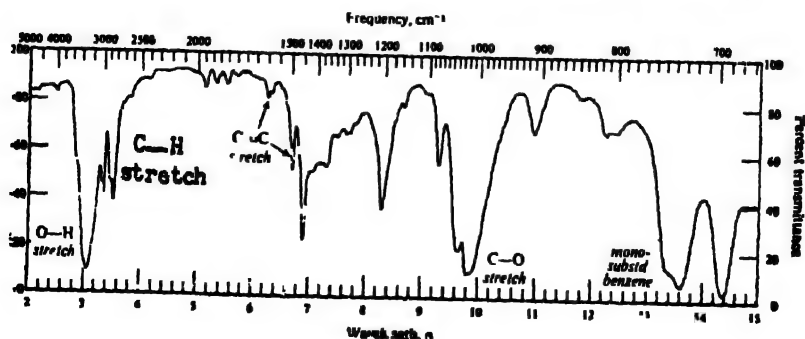


Fig 36. বেনজাইল অ্যালকোহলের অবলোহিত বর্ণালী (I. R. spectrum)

প্রয়োজনীয় আবিষ্কার। ইহার সাহায্যে পর্যবেক্ষণের কলাকল খুবই নির্ভরযোগ্য; নিঃসন্দেহে ইহার কারণ এই যে, অবলোহিত শোষণ সংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষার

তথ্যের অতি সহজ ও সুনিশ্চিত ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে ; এই পদ্ধতিতে যে কোন জৈব অণুর শ্রেণী-নির্দেশক মূলক ( functional group ) এত সুনিশ্চিতভাবে নির্ধারণ করা যায় যে, অবলোহিত শোষণ রেখাকে ( I. R. absorption curve : Fig. 36 ) জৈব যৌগের অঙ্গুলী ছাপ ( finger print ) বলা যাইতে পারে । জৈব অণু সনাক্তিকরণে অবলোহিত বর্ণালীর ( I. R. spectra ) ব্যবহার রসায়নাগারের দৈনন্দিন মামুলী কার্যে পরিণত হইয়াছে ।

অবলোহিত রশ্মির শোষণে অণু-সংগঠক পরমাণু বা, পরমাণু জোট সমূহের আবর্তন ও কম্পন জনিত উত্তেজনা যৌথভাবে ক্রিয়া করে ; কিন্তু দৃশ্য ও অতিবেগুনী রশ্মির শোষণের ক্ষায় অবলোহিত রশ্মির শোষণে সরাসরি ইলেকট্রন ঘটিত কোন উত্তেজনা ক্রিয়া করে না । এইজন্যই কোন যৌগের অবলোহিত বর্ণালী উহার গঠন বৈশিষ্ট্যের পরিচায়ক । প্রকৃতপক্ষে, অবলোহিত বর্ণালীর এক একটি নির্দিষ্ট স্থানে শোষণ শীর্ষ এক একটি নির্দিষ্ট পরমাণু জোটের অস্তিত্ব নির্দেশ করে ; যেমন,  $C=O$  পরমাণু জোটের জন্য সর্বাধিক শোষণ, অর্থাৎ শোষণ শীর্ষ ( absorption peak ) দেখা দেয় প্রায়  $5.8\mu$  ( micron, মাইক্রন ) স্থানে,  $OH$  মূলকের ক্ষেত্রে মোটামুটিভাবে  $3.1\mu$ -তে ইত্যাদি, এবং কোন নির্দিষ্ট মূলকের শোষণ শীর্ষের অবস্থান অণুতে অগাধ মূলকের উপস্থিতি দ্বারা নিত্য সামান্যই পরিবর্তিত হয় । সুতরাং কোন জটিল জৈব অণুতে কোন নির্দিষ্ট মূলকের উপস্থিতি অবলোহিত বর্ণালী পর্যবেক্ষণের সাহায্যে যথেষ্ট সঠিকভাবে সনাক্ত করা যায় । জৈব যৌগের অবলোহিত শোষণের পরিমাণ দুই অবস্থায় পরিমাপ করা যাইতে পারে,—কোন উপযুক্ত তরল মাধ্যমে যৌগটিকে দ্রবীভূত, অথবা অবদ্রবীভূত ( in suspension ) করিয়া ।

### (৩) বৈদ্যুতিক ধর্ম ( Electrical Properties )

ডাইপোল ভ্রামক ( Dipole Moment ) : ভূল্যাংক পরিমাণ ধনাত্মক ও ঋণাত্মক ভড়িং আধান পরস্পর কিছু ব্যবধানে থাকিলে উহার একটি ডাইপোল ( dipole ) গঠন করে বলা হয় ; এবং, স্থিরতড়িৎ বিজ্ঞানের সাধারণ সংজ্ঞা অনুসারে এই ডাইপোলের ডাইপোল ভ্রামকের ( dipole moment ) মান হইল  $el$ , যাহাতে প্রতিটি তড়িৎ আধানের মান  $e$  এবং উহাদের পরস্পরের ব্যবধান  $l$  । ডাইপোল ভ্রামক দুই প্রকারের হইতে পারে, (i) প্রভাবিত ডাইপোল ভ্রামক ( induced dipole moment ) এবং (ii) স্থায়ী ডাইপোল ভ্রামক ( permanent dipole moment ) । নিয়ে ইহাদের বিষয় আলোচিত হইল ।

প্রভাবিত ডাইপোল-ভ্রামক ( Induced Dipole Moment ) : কোন পদার্থকে বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের ( electrical field ) মধ্যে, যথা কন্ডেন্সার ( condenser )

যন্ত্রের দুইটি বিপরীত পাণ্ডের মধ্যে রাখিলে প্রত্যেকটি অণুর মধ্যে এক প্রকার বৈদ্যুতিক চাপশক্তি ( stress ) জন্ম করে, যাহার ফলে অণুর অভ্যন্তরে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক তড়িৎ-আধান পৃথগীভূত হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। অল্প কথায় বলা যায়, সাধারণ অবস্থায় যদিও অণুর অভ্যন্তরস্থ ধনতড়িৎ ও ঋণতড়িৎ-আধানের কেন্দ্রদ্বয় একই বিন্দুতে হইতে পারে, কিন্তু বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবে তড়িৎ-আধানদ্বয় পরস্পর বিচ্ছিন্ন হইয়া পড়ে। সুতরাং বলা যায় বাহ্যিক বৈদ্যুতিক ক্ষেত্র, পদার্থের অণুকে সমাবর্তিত ( polarised ) করে এবং এই সমাবর্তনকে প্রভাবিত সমাবর্তন ( induced polarisation ) অথবা বিকাক্ষিত সমাবর্তন ( distortion polarisation ) বলে। এইরূপ অবস্থায় অণুর মধ্যে কোন নির্দিষ্ট মানের প্রভাবিত ডাইপোল-ভ্রামক ( induced dipole moment ) সৃষ্টি হয়, যদিও স্বাভাবিক অবস্থায় অণুটির ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0)।

ডাইপোল-ভ্রামক ( Dipole Moment ) : উপরেব আলোচনায় ধরিয়া লওয়া হইয়াছে যে, স্বাভাবিক অবস্থায় অণুটির কোনরূপ ডাইপোল ভ্রামক নাই এবং বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রটির উপস্থিতির ফলেই অণুটিতে ডাইপোল-ভ্রামক প্রভাবিত হইয়াছে। কিন্তু কোন কোন ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যায় যে, আণবিক গঠন-বৈশিষ্ট্যের জন্য স্বাভাবিক অবস্থায়ই অনেক অণুর ডাইপোল-ভ্রামকের কোন নিষ্কর স্থায়ী মান থাকে ; উদাহরণরূপ,  $\text{H} : \text{Cl}$  অণুর উদাহরণ আলোচনা করা যাক। আমরা জানি, হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন পরমাণুদ্বয় এক জোড়া ইলেকট্রন-দ্বারা সমযোজী বন্ধনে ( covalent bond ) পবস্পব যুক্ত। কিন্তু এই ইলেকট্রন-জোড়া অণুটির ঠিক মধ্যস্থলে অবস্থিত নহে, ইহা হাইড্রোজেন-পরমাণু অপেক্ষা ক্লোরিন পরমাণুর অধিকতর নিকটবর্তী হইবে, কারণ হাইড্রোজেনের তুলনায় ক্লোরিন অধিকতর ঋণ-তড়িৎমুখী ( electronegative ), অর্থাৎ ইলেকট্রন-আকর্ষণকারী ( electron-attracting )। ইহার ফলে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের অণুতে একটি স্থায়ী ( permanent ) ডাইপোল-ভ্রামক সৃষ্টি হইবে ; অবশ্য বহিঃস্থ কোন তড়িৎক্ষেত্রের প্রভাবে অণুটিতে ইহা ব্যতীত আরও অধিক ডাইপোল-ভ্রামক প্রভাবিত হইতে পারে। যাহাই হউক, মোট সমাবর্তনের এই স্থায়ী অংশটিকে বলা হয় বিজ্ঞাস-ভিত্তিক সমাবর্তন ( orientation polarisation ) এবং অণুমধ্যস্থ স্থায়ী বৈদ্যুতিক ভ্রামককে বলে অণুটির ডাইপোল ভ্রামক  $\mu$ । সুতরাং ডাইপোল ভ্রামকের সংজ্ঞা হইল : কোন অণুর অভ্যন্তরে ইলেকট্রনের স্থায়ী বিচ্যুতির ( drift ) ফলে যে বৈদ্যুতিক ভ্রামকের সৃষ্টি হয়, তাহাই এই অণুর ডাইপোল ভ্রামক। ইহার মান  $el$ , যেখানে  $e$  হইল অণুর অভ্যন্তরে মোট ধনাত্মক বা ঋণাত্মক তড়িৎ আধান, যাহারা পরস্পর ব্যবধানে বিচ্ছিন্ন হইয়াছে।

$$\text{ডাইপোল ভ্রামক, } \mu = el \quad \dots \dots (7.14).$$

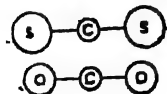
**ডাইপোল-ভ্রামক ও আণবিক গঠন (Dipole Moment and Molecular Structure) :** ডাইপোল ভ্রামকের মান নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি আছে, অবশ্য এখানে তাহা আলোচনা করা হইবে না। নিম্নে প্রদত্ত তালিকাতে কয়েকটি যৌগের ডাইপোল ভ্রামকের মান লিপিবদ্ধ করা হইল। যে সকল যৌগের ডাইপোল ভ্রামকের মান শূন্য (0) বা শূন্যের খুব কাছাকাছি, তাহাদিগকে বলা হয় অসমাবর্তক (Nonpolar) যৌগ, এবং যাহাদের মোটামুটি যথেষ্ট মানের ডাইপোল ভ্রামক থাকে তাহাদের বলা হয় সমাবর্তক (Polar) যৌগ।

## ডাইপোল-ভ্রামক

অজৈব যৌগ	ডাইপোল-ভ্রামক	জৈব যৌগ	ডাইপোল-ভ্রামক
H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub>	0	মিথেন, ইথেন	0
CO <sub>2</sub> , I, CS <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub>		ইথিলীন, আনিসিটালিন	0
HCl	1.03D*	কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	0
HBr	0.78	বেনজিন, স্যাপথালিন	0
HI	0.38	মিথাইল ক্লোরাইড	1.86D
H <sub>2</sub> O	1.84	মিথাইল ব্রোমাইড	1.78
H S	1.10D	আলকোহল সমূহ	1.7D
CO	0.10	ইথার সমূহ	1.15
NH <sub>3</sub>	1.46	কিটোন সমূহ	2.7
SO <sub>2</sub>	1.6	ক্লোরোবেনজিন	1.73
PH <sub>3</sub>	0.56	নাইট্রোবেনজিন	4.23
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.1	বেঞ্জোনাইট্রাইল	4.37

\* লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য হইয়াছে D, অর্থাৎ ডিবাই (Debye) এককে, যাহা  $10^{-18}$  ইলেকট্রিক এককের সমান। এই মানই সঠিক পর্দায়ের, কার্বন ইলেকট্রনের তড়িৎ আধান  $10^{-10}$  ইলেকট্রিক এককে এবং আন্তঃ-পারমাণবিক দূরত্ব সাধারণতঃ  $10^{-8}$  সেন্টিমিটার পর্যায় থাকে, অতএব, ডাইপোল-ভ্রামকের মান, যাহা উহাদের গুণফল মাত্র, ডিবাই একক পর্দায়ে সঠিকভাবে প্রকাশিত হয়।

আণবিক প্রতিসমতা (molecular symmetry) বা সংগঠক পরমাণুগুলির ঋণতড়িৎমুখীনতা (electronegativity) বিচার করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, কার্বন



ডাইসালফাইড বা কার্বন ডাইঅক্সাইড বা কার্বন টেট্রাক্লোরাইড অণু অসমাবর্তক প্রকৃতির এবং এই কারণেট উল্লিখিত তালিকা হইতে দেখা যায় যে, ইহাদের ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0)।



Fig. 37—CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> এবং H<sub>2</sub>O অণুসমূহের আকার

কিন্তু লক্ষণীয় যে, জলের ডাইপোল-ভ্রামকের মান শূন্য (0) নহে; ইহাতে বুঝা যায় যে, জলের সংগঠক পরমাণু তিনটি সমরেখ (collinear) নহে। প্রকৃতপক্ষে, অস্বাভাবিক ভৌত পদ্ধতির দ্বারা প্রমাণিত হইয়াছে, যে, জলের অণুর সংগঠক পরমাণু তিনটি একটি ত্রিভুজের তিনটি শীর্ষবিন্দুতে অবস্থান করে

এবং OH বন্ধন দুইটির মধ্যে পারস্পরিক কোণের পরিমাণ প্রায়  $104^\circ$  (Fig. 37)। এই একই ভাষে  $H_2S$  অণুর ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য। বস্তুতঃপক্ষে, বিভিন্ন অণুর আণবিক গঠন-বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করিয়া দেখা গিয়াছে যে,  $AX_2$  ধরনের ত্রি-পরমাণুক অণুর গঠন সরলত্রৈভুজিক ধরনের হয়, যদি A পরমাণুটির কোন ইলেকট্রন জোড়া অবশিষ্ট (unshared) অবস্থায় না থাকে ; এবং যদি অণুটিতে কোন অবশিষ্ট ইলেকট্রনের জোড়ার অস্তিত্ব থাকে তাহা হইলে অণুটি ত্রিভুজাকৃতি হয়। অ্যামোনিয়া অণুর ( $NH_3$ ) ডাইপোল-আমকের মান যথেষ্ট বেশী, অর্থাৎ নাইট্রোজেনকে কেন্দ্রে রাখিয়া অপর তিনটি হাইড্রোজেন পরমাণু ত্রিভুজের আকারে সাজানো নাই ; বস্তুতঃ অ্যামোনিয়ার আণবিক গঠন চতুষ্তলকের (tetrahedron) মত, নাইট্রোজেন পরমাণু থাকে চতুষ্তলকের কেন্দ্রবিন্দুতে, আর হাইড্রোজেন পরমাণু তিনটি তিনটি শীর্ষবিন্দুতে অবস্থান করে ও চতুর্থ শীর্ষবিন্দুটি ফাঁকা, অর্থাৎ পরমাণুবিহীন থাকে।

## (৪) তাপীয় ধর্ম (Thermal Properties)

(৪.১) বাষ্পীভবনের তাপ ও ট্রাউটনের সূত্র (Heat of Vaporization and Trouton's Law) : বিজ্ঞানী ট্রাউটন (Trouton) তরল পদার্থের বাষ্পীভবনের তাপ ও উহার স্ফুটনাংকের মধ্যে একটি গুরুত্বপূর্ণ পারস্পরিক সম্পর্ক লক্ষ্য করেন, যাহা ট্রাউটনের সূত্র (Trouton's Law) নামে খ্যাত। এই সূত্রটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$\text{ট্রাউটনের সূত্র : } \frac{L}{T_b} \simeq 21 \quad \dots \quad (7.15)$$

ইহাতে  $T_b$  হইল চরম তাপমাত্রার প্রকাশিত তরলের স্ফুটনাংক এবং L হইল 1 মোল পরিমাণ তরলের বাষ্পীভবন-তাপ। অত্র কথায় বলা হইতে পারে, তরলের মোলার বাষ্পীভবন-তাপ উহার পরম স্ফুটনাংকের সমানুপাতিক। তাপীয় গতিবিদ্যা (Thermodynamics) শীর্ষক অধ্যায়ে বলা হইয়াছে যে, কোন পদার্থ-দ্বারা পরাবর্ত্যভাবে (reversibly) তাপ শোষিত হইলে, শোষিত তাপের পরিমাণকে শোষণ-তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিয়া প্রাপ্ত ভাগফলকে বলা হয় এন্ট্রপি (entropy), অর্থাৎ, এন্ট্রপি = তাপ/তাপমাত্রা। অভেদ, ট্রাউটনের সূত্রটিকে তাপীয় গতিবিদ্যার ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় : সকল তরল পদার্থের বাষ্পীভবনের এন্ট্রপি-বৃদ্ধির মান প্রায় সমান।

তরলের বাষ্পীভবন-তাপ ও স্ফুটনাংকের এই সূত্রটি মুক্ত-অণু (unassociated) প্রকৃতির তরলের ক্ষেত্রে যথেষ্ট সঠিকভাবে বাটে, কিন্তু জল, অ্যালকোহল, অ্যাসিড



প্রভৃতি যুক্ত-অণু (associated) তরলের ক্ষেত্রে ইহা বিশেষ সঙ্গতিপূর্ণ হয় না ; নিম্নে প্রদত্ত তালিকা হইতে ইহা সুস্পষ্টভাবে বুঝা যায়। তাপীয় গতিবিদ্যার ভিত্তিতে ক্লাউসিয়াস-ক্লাপেরন সূত্র (Clausius-Clapeyron Equation) হইতে কিছু কিছু প্রমাণ-বিহীন অনুমানের ভিত্তিতে ট্রাইউটন সূত্রটি প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

কয়েকটি তরলের ক্ষেত্রে ট্রাইউটন সূত্র

তরল	মোলার লীন তাপ, L	ক্ষুটনাংক, $T_b$	ট্রাইউটন শ্রবক, $L/T_b$
হিলিয়াম	22	4.2°K	5.2
হাইড্রোজেন	216	20.4	10.6
অক্সিজেন	1630	90.1	18.0
নাইট্রেন	1951	108	18.0
হেলিয়াম	6995	342	20.0
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	7140	350	26.4
বেঞ্জিন	7497	353	21.2
অ্যাসিটোন	7238	330	21.9
জল	9700	373	26.0
ইথাইল অ্যালকোহল	9448	351	26.9
ইথিলীন গ্লাইকল	11760	470	25.1
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	5787	391	14.8

(৪.২) ক্ষুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা (Boiling Point and Critical Temperature) : তাপমাত্রার মান চরম স্কেলে (absolute scale) প্রকাশ

ক্ষুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা ( গুল্ডবার্গ সূত্র )

পদার্থ	ক্ষুটনাংক, °K	সংকট তাপমাত্রা, °K	$T_b/T_c$
হাইড্রোজেন	20.4	33.2	0.614
অক্সিজেন	90	154.3	0.583
SO <sub>2</sub>	263	430.2	0.611
H <sub>2</sub> O	373	647.3	0.576
বেঞ্জিন	353	561	0.629
অক্টেন	398.5	569.2	0.70
ডেকেন	446	603	0.661
বিথাইল অ্যালকোহল	339	513	0.662
অক্টাইল অ্যালকোহল	468.5	658.5	0.712

করিলে দেখা যায়, সকল তরলেই ক্ষুটনাংকের মান ওহাডের সংকট তাপমাত্রার মানের প্রায় দুই-তৃতীয়াংশ হয় ; অর্থাৎ, ক্ষুটনাংক-তাপমাত্রার অবস্থান সকল তরলেই মোটামুটিভাবে অনুরূপ (পৃঃ ৭৩) তাপীয় অবস্থান থাকে বলা যাইতে পারে। এই তথ্যটি প্রথম লক্ষ্য করেন বিজ্ঞানী গুল্ডবার্গ (Guldberg, 1910) এবং ইহাকে অনেক সময় ‘গুল্ডবার্গ সূত্র’ (Guldberg's Rule) বলা হয়। এই

সম্পর্কটি অবশ্য কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে খাটে, কারণ সাধারণতঃ দেখা যায়,  $T_b/T_f$ -র পরীক্ষালব্ধ মান 0.60 হইতে 0.70-এর মধ্যে সীমাবদ্ধ থাকে, সঠিকভাবে 0.67 ( $=2/3$ ) হয় না। কয়েকটি তরলের স্ফুটনাংক ও সংকট তাপমাত্রা এবং উহাদের অনুপাত উপরের তালিকায় দেওয়া হইল।

### প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ—(a) সহগামী কিম্বা সমাবর্তী ধর্ম (colligative properties), (b) অপ্রতিসম কার্বন-পরমাণু (asymmetric carbon atom), (c) কপ্প-সূত্র (Kopp's Law), (d) প্যারাকর (Parachor), (e) ভল-শক্তি (Surface energy)।

2. ভল-টান (surface tension) সম্বন্ধীয় পরীক্ষার ফলাফল হইতে সংকট বিন্দু ও আণবিক ভর কিভাবে নির্ধারণ করা হয়?

3. সংজ্ঞা লিখ—(a) আপেক্ষিক প্রতিসরণ (specific refraction), (b) আপেক্ষিক আবর্তন (specific rotation), (c) পারমাণবিক প্রতিসরণ (atomic refraction)।

4. কোন পদার্থের শোষণ-বর্ণালী (absorption spectrum) হইতে কিরূপে উহার রাসায়নিক গঠনের আভাস পাওয়া যায়?

5. উদাহরণ সহ ব্যাখ্যা কর : অসমাবর্তক অণু (non-polar molecules), সমাবর্তক অণু (polar molecules), ডাইপোল-ভ্রামক (dipole moment), এবং বিজ্ঞাস-ভিত্তিক সমাবর্তন (orientation polarisation)। ডাইপোল-ভ্রামকের সচরাচর ব্যবহৃত একক কি, এবং ইহার উৎপত্তির তাত্ত্বিক কারণ ব্যাখ্যা কর।

6. অবস্থাপ্রাপ্ত ও পরিমাপগত ধর্ম (intensive and extensive properties) বলিতে কি বুঝায়? নিম্নলিখিত ধর্মগুলির পরিপ্রেক্ষিতে বিষয়টি বিশেষভাবে আলোচনা কর—ভল-টান (surface tension), সান্দ্রতা (viscosity), ভল-শক্তি (surface energy), চাপ (pressure), আয়তন (volume) ও ডাইপোল-ভ্রামক (dipole moment)।

7. এই অধ্যায়ে আলোচিত ব্যবহার্য ধর্মাবলীর এককসমূহ উল্লেখ কর এবং জলের ক্ষেত্রে উহাদের মান লিখ।

8.  $15^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় মিথাইল অ্যালকোহলের ঘনত্ব প্রতি ঘন-সেণ্টিমিটারে 0.796 গ্রাম এবং প্রতিসরণাংক 1.331 হইলে উহার মোলার প্রতিসরণের মান গণনা কর। ১৩০ নং পৃষ্ঠার প্রদত্ত পারমাণবিক প্রতিসরণের তালিকা হইতে প্রাপ্ত মানের সহিত এই মানের তুলনা কর। [8.23]

9.  $\text{HBr}$  অণুর বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.42 আঙস্ট্রম একক। যদি বৌগটী পুরো-পুরিভাবে আয়নায়িত অবস্থায় থাকে তাহা হইলে উহার ডাইপোল-ভ্রামকের মান কত হইবে গণনা কর (ইলেকট্রনের ভার্টিং-আধানের মান ১নং পৃষ্ঠার বিপরীত দিকের হকে প্রদত্ত রহিয়াছে)। [6.821 D]

## দ্বিতীয় বিভাগ : তাপগতিবিজ্ঞান ও সাম্যাবস্থা

*Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. (The energy of the universe remains constant. The entropy of the universe tends towards a maximum).*

—R. J. E. Clausius

উপরোক্ত উদ্ধৃতি : “বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের শক্তির পরিমাণ চিরস্থির। এন্ট্রপির পরিমাণ চরমের দিকে চিরবর্ধমান”—ইহাই তাপগতি বিজ্ঞানের মূল ভিত্তি।

### অষ্টম অধ্যায়

#### তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র

#### ( The First Law of Thermodynamics )

তাপগতিবিজ্ঞানের পরিধি (Scope of Thermodynamics) : শক্তির কোন-না-কোন রূপান্তরের ফলেই যাবতীয় প্রাকৃতিক ঘটনাবলী সংঘটিত হয়। থাকে। শক্তির নানা প্রকার-ভেদ লক্ষিত হয় ; যেমন—যান্ত্রিক শক্তি, তড়িৎ-শক্তি, তাপ-শক্তি, বিকীরণ শক্তি, প্রভৃতি। উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থার এই বিভিন্ন প্রকার শক্তির মধ্যে পারস্পরিক রূপান্তর ঘটিতে পারে। সকল প্রকার শক্তির মধ্যে তাপ-শক্তির বিশেষত্ব হইল এই যে, শক্তির অগ্ন্যস্ত সকল রূপই অন্তিম বিচারে শেষ পর্যন্ত তাপ-শক্তিতে রূপান্তরিত হইতে চেষ্টা করে।

বিভিন্ন প্রকার শক্তির পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়ার নিরামক সূত্রাদি নির্ধারণ এবং সেই সকল সূত্রের সাহায্যে পদার্থের বিভিন্ন ধর্মের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করাই তাপগতিবিজ্ঞানের মূল উদ্দেশ্য। বিভিন্ন ইন্ট্রিগ্রাছ ( macroscopic ) সিস্টেম, অর্থাৎ বহুসংখ্যক অণুর একত্র সমাবেশে গঠিত অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার সিস্টেমসমূহের আচরণ সম্পর্কে আমাদের দৈনন্দিন সাধারণ অভিজ্ঞতাই তাপগতি বিজ্ঞানের সূত্রাদির মূল ভিত্তি, এবং সেই কারণেই লক্ষ্য করা যায়, এই সূত্রগুলি সর্বক্ষেত্রে সম্যক ও সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে। আমাদের যাবতীয় অভিজ্ঞতাই অপেক্ষাকৃত অধিক-পরিমাণগত, অর্থাৎ অতি সূক্ষ্ম ইন্ট্রিগ্র-অণোটর আণবিক স্তর অপেক্ষা বহুগুণ স্থূল পদার্থঘটিত ; সুতরাং তাপগতিবিজ্ঞানের সমূহ সিদ্ধান্তই পদার্থের আণবিক গঠন-সম্পর্কিত কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। উপরন্তু, বিভিন্ন প্রকার পদার্থিক রূপান্তর-ক্রিয়া-সংঘটনের প্রয়োজনীয় সময়কাল তাপগতিবিজ্ঞানের বিচার্য বিষয় নহে ; কাজেই বিক্রিয়ার

গতিতত্ত্ব ( reaction kinetics ), পদ্রিযাপন ( diffusion ) ইত্যাদি হার-পদ্রিয-সমূহের ( rate processes ) আলোচনার ইহার বিশেষ কোন প্রয়োগ নাই।

**তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (The First Law of Thermodynamics) :**  
তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি প্রকৃতপক্ষে শক্তির নিত্যতা বা অবিনশ্বরতা সূত্রটির ( Law of Conservation of Energy ) সহিত অভিন্ন। এই সূত্রটিকে বহু বিভিন্ন সংজ্ঞায় প্রকাশ করা যায়, যাহাদের সকলেরই মূল বক্তব্য হইল, শক্তি শাস্রত, তাহার উৎপত্তি বা বিনাশ নাই,—শক্তির কেবল রূপান্তর ঘটিতে পারে মাত্র। সুতরাং সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যায় : কোন নির্দিষ্ট সিস্টেমে নিহিত শক্তির মোট পরিমাণ সর্বদা অপরিবর্তনীয় ও ধ্রুবক থাকে; যে-কোন পরিবর্তনে কোন এক প্রকার শক্তি লুপ্ত হইলে তুল্যাংক পরিমাণ অপর কোন এক প্রকার শক্তির অবশ্যই উদ্ভব হইবে।)

শক্তির এই অবিনশ্বরতা সূত্রটি অধুনা একটি অবিসংবাদিত শাস্রত সত্যরূপে প্রতিপন্ন হইলেও বিজ্ঞানের অগ্রগতির প্রাথমিক স্তরে ইহা অনেক বিভ্রান্তি ও বিভর্কের ভিতর দিয়া অতি ধীরে ধীরে সার্বজনীন স্বীকৃতি লাভ করিয়াছিল। প্রকৃতপক্ষে, তাপগতিবিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্রটি অপেক্ষা প্রথম সূত্রটিই অপেক্ষাকৃত অধিক বিরোধিতার সম্মুখীন হইয়াছিল এবং ‘নিশ্রুত চলমান যন্ত্র’ ( perpetual motion machine ) উদ্ভাবনের এমন সব নিষ্ফল চেষ্টা তৎকালে করা হইয়াছিল যাহা কোনরূপ জালানী ব্যতিরেকেই নিরবধিকাল কার্য সম্পাদন করিতে পারিবে। 1842 খৃষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মায়ার ( Mayer ) এই সূত্রটিকে সর্বপ্রথম সুনির্দিষ্ট ও স্পষ্টভাবে প্রকাশ করেন এবং তাপ-শক্তি ও যান্ত্রিক শক্তির পারস্পরিক সম্পর্ক বিষয়ে বিজ্ঞানী জুলের ( Joule ) ধ্রুপদী গবেষণার ( 1845 ) পরে 1847 খৃষ্টাব্দে বিজ্ঞানী হেলমহোলৎজ ( Helmholtz ) চূড়ান্তরূপে এই সূত্রটিকে একটি সাধারণ স্বতঃসিদ্ধ ভিত্তির উপরে প্রতিষ্ঠিত করেন।

আইনস্টাইন ( Einstein ) প্রমাণ করেন যে, পদার্থ ও শক্তি পরস্পর তুল্যা ( equivalent ) ও রূপান্তরযোগ্য, এবং উহাদের পারস্পরিক সম্পর্ক আইনস্টাইনের নিম্নলিখিত সুবিখ্যাত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হয় :

$$E = mc^2$$

এই সমীকরণে  $E, m$  ও  $c$  হইলে যথাক্রমে শক্তি, ভর ও আলোকের গতিবেগ। এই সমীকরণ হইতে প্রতিপন্ন হয় যে, মাত্র 1 গ্রাম পদার্থ  $2 \cdot 1 \times 10^{10}$  ক্যালোরির তায় বিপুল পরিমাণ শক্তির সমতুল্য। সুতরাং যে-সকল রাসায়নিক বিক্রিয়ার শক্তি উদ্ভূত হয়, সেই সকল ক্ষেত্রে অবশ্যই বিক্রিয়াকারী পদার্থের কিছু পরিমাণ ভর লোপ

পাইয়া থাকে ; কিন্তু সাধারণতঃ ভর-ভ্রাসের এই পরিমাণ এত সামান্য হয় যে, বাস্তব পরীক্ষা-নিরীক্ষার উহা লক্ষ্য করা সম্ভব হয় না। এইজন্য বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক জিয়ার ক্ষেত্রে এই বিষয়ের উপরে কোনরূপ গুরুত্ব আরোপ করেন না। বাহা হউক, বুঝিতে হইবে যে, পদার্থমাঝেই অবস্থাবিশেষে শক্তিতে রূপান্তরযোগ্য এবং এই ব্যৱণাটি গ্রহণ করিলে তাপগতিবিজ্ঞানের এই প্রথম সূত্রটি সর্বতোভাবে সঠিক বলিয়া পরিগণিত হইতে পারে।

**প্রথম সূত্রটির গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of the First Law) :** ধরা যাউক, কোন সিস্টেমে কিছু পরিমাণ তাপ প্রয়োগ করা হইল। যেহেতু এই তাপ-শক্তির বিলুপ্তি সম্ভব নহে, সুতরাং বুঝিতে হইবে, ইহা সম্যক বা আংশিকভাবে সিস্টেমটির আভ্যন্তরীণ শক্তি (internal energy) রূপে অন্তর্ভুক্ত হইবে, অথবা সিস্টেমটি কর্তৃক কোন বাহ্যিক কার্য সম্পাদনে উহা সম্যক বা আংশিক ভাবে ব্যয়িত হইবে, অর্থাৎ তাপ-শক্তি বাহ্যিক শক্তিতে রূপান্তরিত হইবে। সাধারণভাবে বলা যায়, শোষিত তাপ যদি আংশিকভাবে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি ও আংশিকভাবে বাহ্যিক বাহ্যিক কার্য সম্পাদনে ব্যয়িত হয়, তাহা হইলে প্রথম সূত্র অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

শোষিত তাপ = আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি + সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য।

অর্থাৎ, আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি = শোষিত তাপ - সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য।

সিস্টেমটির প্রাথমিক ও অন্তিম আভ্যন্তরীণ শক্তি যদি যথাক্রমে  $E_1$  ও  $E_2$  হয়, তাহা হইলে আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি হইবে  $E_2 - E_1 = \Delta E$  ( $\Delta$  চিহ্ন দ্বারা বৃদ্ধি সূচিত করা হয়, অর্থাৎ অন্তিম-প্রারম্ভিক ; ইহা বনামক বা ঋণাত্মক উভয়ই হইতে পারে)। শোষিত তাপ ও সিস্টেম দ্বারা সম্পাদিত কার্য যদি যথাক্রমে  $q$  ও  $w$  হয়, তাহা হইলে উল্লিখিত সমীকরণে এই রাশিগুলি আরোপ করিয়া পাই :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = q - w \quad \dots \quad (8.1)$$

ইহাই হইল তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ।

শক্তির উল্লিখিতরূপ পরিবর্তনের মান নিত্য হইলে (8.1) নং সমীকরণের রাশিগুলিকে ক্ষুদ্রান্তিম রাশি (infinitesimal) রূপে লেখা যাইতে পারে, অর্থাৎ

$$dE = dq - dw \quad \dots \quad (8.2)$$

সিস্টেমটির চাপ যদি  $P$  হয় এবং উহার আয়তন-বৃদ্ধির মান  $dV$  যদি যথেষ্ট কম হয়, তাহা হইলে সিস্টেমটি দ্বারা সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ হইবে চাপ ও আয়তন-

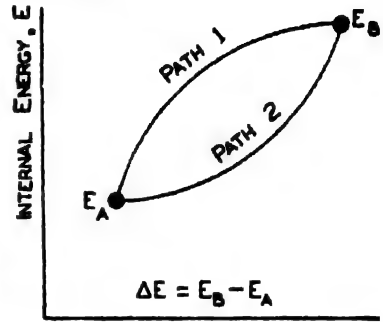
পরিবর্তনের গুণকল  $P.dV$ । সুতরাং পূর্বোল্লিখিত সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$dE = dq - P.dV \quad \dots \quad \dots \quad (8.3)$$

ইহাই হইল ক্ষুদ্রাভিন্ন পরিবর্তনের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ, যেখানে সিস্টেম-কর্তৃক সম্পাদিত কার্য হইবে কেবলমাত্র চাপ  $\times$  আয়তন প্রকৃতির।)

প্রথম সূত্রের সমীকরণের গাণিতিক তাৎপর্য (Mathematical Significance of the First Law Equation):

৪.১ নং সমীকরণটি আপাতদৃষ্টিতে নিতান্ত সরল বলিয়া মনে হইলেও ইহার গাণিতিক তাৎপর্য অতি গভীর। কোন সিস্টেমের সুনির্দিষ্ট কোন প্রাথমিক অবস্থা (state) হইতে কোন নির্দিষ্ট অন্তিম অবস্থায় পরিবর্তিত হওয়ার নানা বিভিন্ন পথ থাকে; উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায় যে,



পরিবর্তনটি যে পথেই ঘটানো হউক না Fig. 38—অবস্থা-নির্ভরকরূপে আভ্যন্তরীণ শক্তি কেন, আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি সর্বদাই সমান হইবে, যদিও শোষিত তাপ ও সিস্টেম-কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ বিভিন্ন পথের ক্ষেত্রে বিভিন্ন রূপ হইতে পারে। সুতরাং, কোন সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি  $E$ , উহার অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক, এবং সিস্টেমটি কিভাবে এই অবস্থায় উপনীত হইল তাহার উপরে উহা নির্ভর করে না। এই বিষয়টি রেখ-লৈখিকভাবে (graphically) 38 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। সিস্টেমের অবস্থার পরিবর্তন 1 নং বা 2 নং, অথবা অপর যে-কোন পথেই ঘটানো যাউক না কেন,  $\Delta E$ -এর মান সর্বক্ষেত্রেই সমান এবং  $\Delta E = E_B - E_A$  হইবে।

উল্লিখিত তথ্যটিকে গাণিতিক ভাষায় এইভাবে প্রকাশ করা যায় যে,  $E$  হইল অবস্থা-নির্ভরক (state function), অর্থাৎ সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি  $E$ -এর মান কেবল উহার নির্দিষ্ট অবস্থার উপরে নির্ভর করে, সিস্টেমের অতীত অবস্থার উপর উহা কিছুমাত্র নির্ভরশীল নহে। সুতরাং  $E$ -কে অন্তরকলিত (differentiated) এবং  $dE$ -কে সমাকলিত (integrated) করা যাইতে পারে।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমের যাবতীয় ধর্মই অবস্থা-নির্ভরক নহে, কাজেই সাধারণভাবে উহাদের অন্তরকলন ও সমাকলন বস্তুতঃ সম্ভব হয় না। উদাহরণস্বরূপ, (৪.১) নং সমীকরণের  $q$  ও  $w$  রাশি দুইটি অবস্থা-নির্ভরক নহে, সিস্টেমটি কিভাবে বর্তমান অবস্থায় উপনীত হইয়াছে তাহার উপরই উহার নির্ভরশীল। এইজন্য  $q$  কে

অন্তরকলন করা যায় না এবং বিশেষ ক্ষেত্রে ব্যতীত  $dq$ -কে সমাকলিত করাও সম্ভব নহে। উল্লিখিত তথ্যটি সাধারণতঃ এইভাবে প্রকাশ করা হয় যে,  $dq$  কোন পূর্ণ অন্তরকলক (perfect differential) নহে ; এমন কি, অনেক রক্ষণশীল বিজ্ঞানী ৪.২ নং সমীকরণে  $dq$  ও  $dw$  চিহ্ন ব্যবহারেও বিরোধী। যাহাই হউক, আমরা এই ধরনের প্রতীক চিহ্ন এই পুস্তকে ব্যবহার করিব, যদিও মনে রাখিতে হইবে যে, উহার পূর্ণ অন্তরকলক নহে। যদি বিভ্রান্তির সম্ভাবনা থাকে তাহলে আমরা  $\delta q$  এবং  $\delta w$  লিখিব, যাহাতে পরিষ্কার বুঝা যায় যে, ইহাদের সমাকলন (integration) করা চলে না।

উদাহরণ ১. দুইটি অনুরূপ ঘড়ির স্প্রিংয়েব একটি সম্পূর্ণ কুণ্ডলীকৃত (coiled) ও অপরটি অকুণ্ডলীকৃত (uncoiled) অবস্থার আয়সিঙ্গে দ্রবীভূত করা হইল। উভয়ক্ষেত্রে উদ্ভূত তাপের পরিমাপের কোনরূপ পার্থক্য হইবে কি ?

কুণ্ডলীকৃত স্প্রিংটিতে নিহিত শক্তি, অর্থাৎ উহাৰ আন্তান্তরীণ শক্তি অপেক্ষাকৃত অধিক, এবং যেরূপ কুণ্ডলী দুইটিব অন্তিম অবস্থা উভয় ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ এক, সুতরাং প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে অধিকতর তাপ উদ্ভূত হইবে। (৪.১) নং সমীকরণ হইতে এই একই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়, কারণ উভয় ক্ষেত্রেব মধ্যে একমাত্র পার্থক্য হইল এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে  $E_1$ -এর মান অপেক্ষাকৃত অধিক ; সুতরাং  $q$ -এর মান অপেক্ষাকৃত কম এবং উদ্ভূত তাপ, অর্থাৎ,  $-q$  এর মান অবশ্যই অধিক হইবে।

উদাহরণ ২ 100°C তাপমাত্রায় এক গ্রাম জলকে 100°C তাপমাত্রায় জলীয় বাষ্পে পরিণত করিতে 536 ক্যালোরি তাপ প্রয়োজন হয়। জলীয় বাষ্পের তাপের আদর্শ গ্যাসের অনুরূপ ধর্মী লইয়া প্রতি মোল জলের আন্তান্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি গণনা কর।

$$q = \text{শোষিত তাপ} = 536 \times 18 \text{ ক্যালোরি/মোল} = 9648$$

$$w = \text{সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য} = PV' = RT = -2 \times 273 = 746 \text{ ক্যালোরি}$$

$$\Delta E = q - w = 9648 - 746 = 8902 \text{ ক্যালোরি/মোল}$$

বিশেষ দৃষ্টব্য : বিশেষ সতর্কতার সত্তি লক্ষ্য করিতে হইবে যে, পূর্ববর্তী আলোচনায়  $q$  ও  $w$  দ্বারা যথাক্রমে শোষিত তাপ ও সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য বুঝানো হইয়াছে, সুতরাং এখানে অনুসৃত পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপ ও সিস্টেমের উপর সম্পন্ন কার্যকে যথাক্রমে  $-q$  ও  $-w$  দ্বারা প্রকাশ করিতে হইবে। কোন কোন বিজ্ঞানী ইহাৰ বিপরীত পদ্ধতিও অনুসরণ করিয়া থাকেন।

### প্রথম সূত্রের তিনটি সহজ প্রয়োগ

(ক) চক্রীয় পদ্ধতি (Cyclic process) : পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, কোন সিস্টেম দুই বা ততোধিক বিভিন্ন পথে A হইতে B অবস্থার উপনীত হইলে সকল পথের ক্ষেত্রেই  $\Delta E (= E_B - E_A)$ -এর মান সমান হয়। সুতরাং, সিস্টেমটি 1নং পথে গিয়া 2নং পথে পুনরায় পূর্বাৱস্থায় ফিরিয়া আসিলে উহার অবস্থান্তরের চক্র (cycle) সম্পূর্ণ হয় এবং সম্পূর্ণ চক্রের জন্য  $E$ -এর মোট পরিবর্তন, অর্থাৎ  $\Delta E$ -এর মান হয় শূন্য (0) এইক্ষেত্রে ৪.১ নং সমীকরণটি প্রয়োগ করিলে বুঝা যায় :

$$q = w \dots (\text{সম্পূর্ণ চক্রের ক্ষেত্রে}) \dots \dots \dots (৪.৪)$$

এইভাবে নিয়নিত গুরুত্বপূর্ণ সূত্রটি পাওয়া যায়, যে, যে-কোন সম্পূর্ণ চক্রীয় পদ্ধতিতে সকল তাপীয় পদের (heat terms) বীজগাণিতিক যোগফল সকল কার্য-পদের (work terms) বীজগাণিতিক যোগফলের সমান হইবে। [ 10 নং প্রশ্নে এই বিষয়টির উপরে আলোকপাত করা হইরাছে। ]

(খ) স্থির-আয়তনে পরিবর্তন (Changes at constant volume) :  
আয়তনের কোনরূপ পরিবর্তন না হইলে, অর্থাৎ  $dV=0$  হইলে ৪·৩ নং সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$dE = dq, \text{ অথবা, } \Delta E = q, \quad \dots \quad \dots \quad (৪·৫)$$

অর্থাৎ, স্থির আয়তনে সিস্টেম কর্তৃক শোষিত তাপ সম্পূর্ণরূপে উহার আভ্যন্তরীণ শক্তিবৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয়। অবশ্য উপরোক্ত অবস্থার ধরিয়া লইতে হয় যে, এইরূপ ক্ষেত্রে সিস্টেমটি 'চাপ×আয়তন' ধরণ ছাড়া অপর কোন প্রকার কার্য সম্পাদন করে না।

(গ) ক্রান্ততাপে পরিবর্তন (Adiabatic changes) : যেকোন পরিবর্তনের কোন পর্যায়েই পারিপার্শ্বিক (surroundings) হইতে সিস্টেমে তাপ শোষিত হয় না, অথবা সিস্টেম হইতে পারিপার্শ্বিকে তাপ পবিবাহিত হইয়া যায় না, তাহাকে ক্রান্ততাপে পরিবর্তন বলে। বাস্তব ক্ষেত্রে অবশ্য সম্পূর্ণ এই ধবনের পরিবর্তন ঘটানো কখনই সম্ভবপর হয় না, কারণ, অদ্যপি এমন কোন তাপ-রোধক পদার্থের সন্ধান পাওয়া যায় নাই যাহার দ্বারা সম্পূর্ণ তাপ-নিরোধী কোন আধার প্রস্তুত করা যাইতে পারে। অবশ্য এই ধরণের পরিবর্তনের সহিত বহু বাস্তব পদ্ধতিরই অতি ঘনিষ্ঠ সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায় ; যেমন বায়ুর মাধ্যমে শব্দ-তরঙ্গ প্রবাহিত হওয়ার সময় মাধ্যমের স্তরগুলির সংকোচন ও প্রসারণ এত দ্রুত ঘটিয়া থাকে যে, এইরূপ পরিবর্তনকে ক্রান্ততাপ-পরিবর্তনের সহিত প্রায় অভিন্ন বলিয়া মনে করা যাইতে পারে। যাহা হউক, তাপগতীয় (thermodynamic) তত্ত্বের আলোচনাদিতে ক্রান্ততাপ পদ্ধতির ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ।

ক্রান্ততাপ পদ্ধতিতে যেহেতু পারিপার্শ্বিক হইতে সিস্টেমে, অথবা সিস্টেম হইতে পারিপার্শ্বিকে তাপ চলাচল করে না, অতএব এই ক্ষেত্রে  $q=0$  ; সুতরাং লেখা যাইতে পারে—

$$-\Delta E = w \text{ (ক্রান্ততাপ পদ্ধতির ক্ষেত্রে) } \dots \quad \dots \quad (৪·৬)$$

অর্থাৎ, ক্রান্ততাপ অবস্থায় সিস্টেম কর্তৃক সম্পাদিত কার্য পরিমাণগতভাবে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি-ক্রাসের সমান হয়।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, উল্লিখিত (ক), (খ) ও (গ) পর্যায়ে তাপগতির প্রথম সূত্র সমীকরণের যথাক্রমে  $dE$ ,  $dw$  ও  $dq$  রাশি তিনটির বিলুপ্তি, অর্থাৎ উহাদের মান শূন্যের ( 0 ) সমান ধরিয়া লইয়া পৃথকভাবে আলোচনা করা হইরাছে মাত্র।



সিস্টেমের তাপধর্ম বা এনথ্যালপি,  $H$  ( The Heat Content or Enthalpy of a system,  $H$  ) : অনেক ক্ষেত্রেই, বিশেষতঃ স্থির চাপে পরিবর্তনের ক্ষেত্রে, সিস্টেমের আন্তরীণ শক্তি  $E$ -এর পরিবর্তে উহার তাপধর্ম বা এনথ্যালপি নামে অপর একটি নির্ভরক  $H$  ব্যবহার করিলে গণনাদি অধিকতর সুবিধাজনক হয়।  $H$ -এর সংজ্ঞা এবং  $E$  ও  $H$ -এর পারস্পরিক সম্পর্ক নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যাইতে পারে :

$$H = E + PV \quad \dots \quad \dots \quad (8.7)$$

প্রথম সূত্র অনুসারে  $E$  বেহেতু সিস্টেমের বৈশিষ্ট্যসূচক, সুতরাং  $H$ -এর উল্লিখিত সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায়,  $E$ -এর স্থায়  $H$ -ও সিস্টেমের অবস্থা-নির্ভরক এবং উহার মান কেবলমাত্র সিস্টেমের প্রাথমিক ও 'অন্তিম অবস্থার উপরে নির্ভরশীল। তাপধর্মের অন্তিম ও প্রাথমিক মান যদি যথাক্রমে  $H_2$  ও  $H_1$  হয়, তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &= \Delta E + \Delta(PV) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8.8) \end{aligned}$$

যদি সিস্টেমের চাপ অপরিবর্তিত থাকে, তাহা হইলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

$$\Delta H = \Delta E + P(V_2 - V_1) = \Delta E + w = q_p \quad \dots \quad \dots \quad (8.9)$$

সুতরাং  $H$ -এর বৃদ্ধি, অর্থাৎ  $\Delta H$ -এর মান স্থিরচাপে শোষিত তাপ,  $q_p$ -এর সমান। নির্ভরকটির তাপধর্ম নামকরণের সার্থকতা ইহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায়। অবশ্য সিস্টেমের চাপ যদি অপরিবর্তিত না থাকে তাহা হইলে  $\Delta H$ -এর মান শোষিত তাপের সমান হইবে না এবং উহা 8.8 নং সমীকরণটির সাহায্যে গণনা করিতে হইবে।

উদাহরণ 3.  $100^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 মোল জলের ঐ একই তাপমাত্রায় জলীয় বাষ্পে রূপান্তর-কালে 2 নং উদাহরণে প্রদত্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে এনথ্যালপির ( বা তাপধর্মের ) পরিবর্তন গণনা কর।

( 8.9 ) নং সমীকরণের সাহায্যে লেখা যাইতে পারে, এনথ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H = q_p = 18 \times 536 = 9648$  ক্যালরি। লক্ষ্য করিতে হইবে,  $\Delta E$  এর মান ( 8902 ক্যালরি )  $\Delta H$  অপেক্ষা কম।

**জুলের পরীক্ষা :** আদর্শ গ্যাসের আন্তরীণ শক্তি (Joule's Experiment : Internal Energy of an Ideal Gas) : 1844 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী জুল (Joule) একটি গুরুত্বপূর্ণ পরীক্ষা করেন। একটি গ্যাসকে শূন্যস্থানে অবস্থায়

সম্প্রসারিত হইতে দেওয়া হয় এবং তিনি লক্ষ্য করেন যে, সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে তাপ গ্রহণ বা বর্জন কিছুই করে না। তিনি প্যাচকল দ্বারা পরস্পর-সংযুক্ত দুইটি বাতব গোলকের একটিকে চাপসিষ্ট কোন গ্যাস দ্বারা পূর্ণ করেন ও অপরটি সম্পূর্ণ বায়ুশূন্য রাখেন ( 39 নং চিত্র )। অতঃপর যন্ত্রটি সম্পূর্ণরূপে জলে নিমজ্জিত করিয়া উহার সংযোজক প্যাচকলটি খুলিয়া দেওয়া হয়। প্রথম গোলকের গ্যাসটি সম্প্রসারিত হইয়া উভয় গোলকই সমচাপে পূর্ণ হইবার পরে বাহিরের জলের তাপমাত্রা পরিমাপ করা হয়। বিজ্ঞানী জুল বার-বার চেষ্টা করিয়াও ঐ জলের তাপমাত্রার উল্লেখযোগ্য কোন সামান্য পরিবর্তনও লক্ষ্য করিতে ব্যর্থ হইয়া এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, স্থির তাপমাত্রায় গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার আয়তনের উপর নির্ভরশীল নহে।

উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ করিয়াও খুব সহজেই অনুরূপ সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। আলোচ্য ক্ষেত্রে  $\Delta E = q - w$  সমীকরণটির  $q$  রাশিটির মান

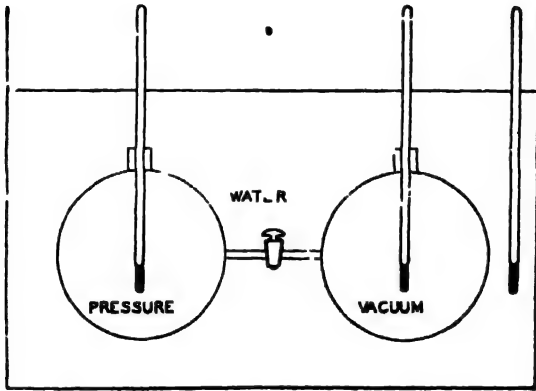


Fig. 39—জুলের পরীক্ষা

শূন্য (0), কারণ থার্মোমিটার দ্বারা পরিমাপ করিয়া দেখা গিয়াছে যে, সিস্টেমটিতে তাপ উদ্ভূত, অথবা পারিপার্শ্বিক হইতে উহাতে তাপ শোষিত হয় নাই;  $w$ -এর মানও শূন্য (0), কারণ গ্যাসটি শূন্য চাপের বিরুদ্ধে সম্প্রসারিত হইয়াছে বলিয়া উহা দ্বারা কোনরূপ যান্ত্রিক কার্য সম্পাদিত হয় নাই। সুতরাং,  $\Delta E = 0$ । উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে গ্যাসটির আয়তন যদি খুব বড় পরিমাণ ( $dV$ ) বর্ধিত হইতে দেওয়া হয়, তাহা হইলে পরীক্ষাটির ফলাফল এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \dots \quad \dots \quad (8.10)$$

অর্থাৎ, স্থির তাপমাত্রায় আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার আয়তনের উপর নির্ভরশীল নহে। আদর্শ গ্যাসে আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ না থাকার উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি উহার ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইলেও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে তাপমাত্রার অস্বাভাবিক হ্রাস বা বৃদ্ধি অবশ্যই লক্ষিত হইবে। ৪.১০ নং সমীকরণের একটি গুরুত্বপূর্ণ তাৎপর্য হইল এই যে, গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি উহার কার্য-সম্পাদন-ক্ষমতার পরিমাপক নহে। পরবর্তী আলোচনায় (দশম অধ্যায়) দেখা যাইবে যে, যে-কোন সিস্টেমের মুক্ত-শক্তি (free energy) নামে এমন একটি নির্ভরক থাকে যাহা সিস্টেমটির কার্য-সম্পাদন-ক্ষমতার সঠিক পরিমাপক।

**জুল-টমসন পরীক্ষা (Joule-Thomson Experiment) :** জুলের উল্লিখিত পরীক্ষার দেখা গিয়াছে যে, গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি  $E$  অপরিবর্তিত থাকে ; কিন্তু

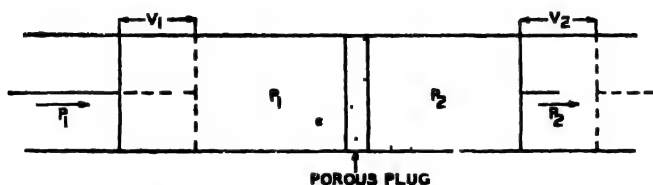


Fig 40—জুল-টমসনের সচিহ্ন মাপ পরীক্ষা ( $P_1 > P_2$ )

বিজ্ঞানী জুল (Joule) ও টমসন (Thomson) (পরবর্তীকালে যিনি লর্ড কেলভিন (Lord Kelvin) নামে খ্যাত হন) সম্মিলিতভাবে যে পরীক্ষা করিয়াছিলেন তাহাতে দেখা যায়, কোন নির্দিষ্ট স্থির চাপের বিরুদ্ধে কোন গ্যাসকে সম্প্রসারিত করিলে তাহার  $E$  পরিবর্তিত হয়। এই পরীক্ষার একটি তাপ-নিরোধী নলে  $P_1$  চাপযুক্ত একটি গ্যাসকে  $P_2$  চাপের ( $P_2$  হইবে  $P_1$  অপেক্ষা কম) বিরুদ্ধে একটি সচিহ্ন প্লাগের মধ্য দিয়া নির্গত করানো হয়। এই প্রক্রিয়া অতি দ্রুতগতিতে এমনভাবে কার্যকরী করা হয় যাহাতে উভয় পার্শ্বের চাপ যথাক্রমে  $P_1$  ও  $P_2$  মানে স্থির থাকে। অতঃপর উভয় পার্শ্বের তাপমাত্রার প্রভেদ পরিমাপ করা হয়। জুল ও টমসন লক্ষ্য করেন যে, এইরূপ সম্প্রসারণের ফলে প্রায় সকল গ্যাসই শীতল হইয়া পড়ে। সাধারণ তাপমাত্রায় কেবলমাত্র হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাস দুইটি অনুরূপ প্রক্রিয়ার ফলে উত্তপ্ত হইয়া উঠে (পৃষ্ঠা ১৪৮ দ্রষ্টব্য)।

**জুল-টমসন ক্রিয়ার ব্যাখ্যা (Explanation of Joule-Thomson Effect) :** জুল-টমসন শীতলীভবনের মূল কারণ হইল এই যে, বাস্তব গ্যাসসমূহ দ্বিবিধ বিচারে আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতি হইতে বিচ্যুত ; প্রথমতঃ, বয়েল সূত্রটি সম্পূর্ণ সঠিকভাবে প্রযোজ্য না হওয়ার ফলে বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে  $P_2 V_2$ -এর মান  $P_1 V_1$ -এর

সমান হয় না, অর্থাৎ প্লাগের মধ্য দিয়া নির্গত হওয়ার সময়ে গ্যাসটির উপরে নিম্নলিখিত কার্য অপর পার্শ্বে নির্গত হইবার সময় উহার দ্বারা নিম্নলিখিত কার্যের সমান না হইয়া কিছু কম হইতে পারে। গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তিই এই অতিরিক্ত কার্যের উৎস এবং তাহার ফলেই গ্যাসের তাপমাত্রা হ্রাস পায়। দ্বিতীয়তঃ, ৪.১০ নং সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইলেও বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য না হইতেও পারে। গ্যাসটির আন্তঃআণবিক আকর্ষণ থাকিতে পারে, যাহার ফলে আরতন বর্ধিত হইবার সময় সেই আকর্ষণের প্রভাব কাটাইয়া উঠিতে গ্যাসটিকে অবশ্যই কিছু পরিমাণ কার্য সম্পাদন করিতে হয়, এবং এই অতিরিক্ত কার্য অবশ্যই গ্যাসটির আভ্যন্তরীণ শক্তি ব্যয়ের দ্বারাই সম্পন্ন হইয়া থাকে। এই সকল কারণেই জুল-টমসন সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসসমূহ শীতল হইয়া পড়ে।

জুল-টমসন সম্প্রসারণে এনথ্যাল্পি,  $H$ -এর অপরিবর্তনীয়তার প্রমাণ (Proof of Constancy of Enthalpy,  $H$  in Joule-Thomson Expansion) : পূর্বোল্লিখিত জুল-টমসন পরীক্ষার নলটি যেহেতু তাপ-অপরিবাহী পদার্থ দ্বারা বেষ্টিত থাকে, অভ্যন্তরীণ ও পারিপার্শ্বিকের মধ্যে তাপের কোনরূপ পারস্পরিক আদান-প্রদান ঘটে না ; সুতরাং,  $q=0$ । সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি যে-পরিমাণ কার্য করে তাহার মান  $P_2V_2 - P_1V_1$ । সুতরাং  $q$  ও  $w$ -এর এই মানসমূহ প্রথম সূত্র সমীকরণে ( $\Delta E = q - w$ ) বসাইয়া আমরা পাই—

$$\Delta E = 0 - (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\text{অর্থাৎ, } E_2 - E_1 = -P_2V_2 + P_1V_1$$

$$\text{অর্থাৎ, } E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

$$\therefore H_2 = H_1 \text{ (জুল-টমসন সম্প্রসারণে)} \quad \dots \quad (8.11)$$

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, যে-কোন বাস্তব গ্যাসের অবাধ সম্প্রসারণকালে উহার তাপমাত্রা, বা এনথ্যাল্পি  $H$ -এর মান অপরিবর্তিত থাকে।

জুল-টমসন শীতলীকরণ সম্পর্কিত তথ্যাদি (Data on Joule-Thomson Cooling) : গ্যাসের উল্লিখিতরূপ অবাধ সম্প্রসারণকালে  $dP$  পরিমাণ চাপ হ্রাসের ফলে গ্যাসের তাপমাত্রা যদি  $dT$  পরিমাণ হ্রাস পায়, তাহা হইলে ‘জুল-টমসন গুণক’ (Joule-Thomson Co-efficient)  $\mu$  নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যায় :

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad \dots \quad (8.12)$$

অর্থাৎ, গ্যাসের চাপ ১ বায়ুচাপ পরিমাণ হ্রাস পাইলে রুদ্ধতাপীয় অবস্থায় অবাধ

সম্প্রসারণের ফলে গ্যাসের তাপমাত্রার যে-পরিমাণ হ্রাস ঘটে তাহাই হইল  $\mu$ ।  
কয়েকটি গ্যাসের  $\mu$ -এর পরীক্ষামূলক মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল। অতি  
সহজেই দেখানো যায় যে, আদর্শ গ্যাস, অর্থাৎ যে-গ্যাসের অবস্থাসূচক সমীকরণ  
হইল  $PV=RT$ , তাহার ক্ষেত্রে  $\mu$ -এর মান শূন্য (0)। যে-সকল গ্যাস ভ্যান-  
ডার-ওয়াল্‌স সমীকরণ মানিয়া চলে, তাহাদের ক্ষেত্রে জুল-টমসন গুণাংক,  $\mu$ -এর  
মান নিম্নরূপ হয় :—

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right) \text{ (ভ্যান-ডার ওয়াল্‌স গ্যাসের ক্ষেত্রে) } \dots \dots (8.13)$$

$$\mu = 0 \text{ (আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে) } \dots \dots \dots (8.14)$$

উল্লিখিত সম্পর্কটি বাস্তব তথ্যাদির সহিত বিশেষ সামঞ্জস্যপূর্ণ; কারণ, পরীক্ষার  
ফলে দেখা গিয়াছে, যে গ্যাসের আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ,  $a$ -এর মান খুব বেশী,  
তাহার জুল-টমসন শীতলীভবনের মানও তত বেশী হইয়া থাকে। গ্যাস তরলীকরণে  
জুল-টমসন ক্রিয়ার প্রয়োগ অতি গুরুত্বপূর্ণ; এই বিষয়ে পূর্বেই একটি পৃথক অধ্যায়ে  
বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে।

গ্যাস	তাপমাত্রা	$\mu$	গ্যাস	তাপমাত্রা	$\mu$
হাইড্রোজেন	0°C	-0.03	কার্বন-ডাইঅক্সাইড	0°C	1.35
অক্সিজেন	"	0.31	"	40°C	0.96
বায়ু	"	0.27	"	100°C	0.62

উদাহরণস্বরূপ প্রয়োজন যে, হাইড্রোজেনের  $\mu$ -এর মান ঋণাত্মক, অর্থাৎ সম্প্রসারণ  
কালে উহা উত্তপ্ত হইয়া উঠে। উচ্চ চাপপিন্ডি হাইড্রোজেন সরবরাহের পাইপ-লাইনের  
হিঙ্গ দিয়া গ্যাসটি নির্গত হইয়া স্বতঃস্ফূর্তভাবে জলিয়া উঠিয়া বহু দূরত্বনা ঘটিবার  
ইহাই মূল কারণ। হাইড্রোজেন-সংযুক্তিকরণ (hydrogenation) শিল্পে, যেমন  
'বনস্পতি' উৎপাদনকালে পূর্বে বহু গুরুতর দূর্যটনাও এই কারণেই ঘটিয়াছে বলিয়া  
অনুমান করা হয়। কার্বন ডাইঅক্সাইডের ক্ষেত্রে উল্লিখিত তালিকার প্রদত্ত তথ্যাদি  
হইতে বুঝা যায় যে, গ্যাসের প্রারম্ভিক তাপমাত্রা স্বতঃকম হইবে, সম্প্রসারণের ফলে  
গ্যাসটি তত অধিক শীতল হইবে। যে তাপমাত্রায়  $\mu=0$ , তাহাকে গ্যাসটির  
বাস্তবিক তাপমাত্রা বা Inversion Temperature বলা হয়।

**তাপগাহিতা (Heat Capacity) :** যে-কোন গ্যাসকে স্থির আয়তন, বা  
স্থির চাপে উত্তপ্ত করিয়া উহার তাপমাত্রা 1°C বৃদ্ধি করিতে উত্তর ক্ষেত্রে বিভিন্ন  
পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়। বরা বাউক, আয়তন স্থির রাখিয়া 1 মোল পরিমাণ  
কোন গ্যাসের তাপমাত্রা  $dT$  পরিমাণ বৃদ্ধি করা হইল; সুতরাং,  $dE= dq$  (Eqn.

৪.৫)। স্থির আয়তনে গ্যাসটির মোলার তাপগ্রাহিতা যদি  $C_v$  হয়, তাহা হইলে এই কার্যে যে-পরিমাণ তাপ ( $dq$ ) প্রয়োজন হইবে তাহার মান হইবে  $C_v dT$ । যেহেতু গ্যাসটি কোনরূপ বাহ্যিক কার্য সম্পাদন করে না, সুতরাং এই তাপ সম্পূর্ণরূপে গ্যাসীয় পদার্থের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয় ; কাজেই লেখা যাইতে পারে :

$$dE = dq = C_v dT, \text{ অর্থাৎ } C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \dots \quad (8.15)$$

পক্ষান্তরে, 1 মোল গ্যাসকে স্থির চাপে ( $P$ ) উত্তপ্ত করা হইলে উহা  $PdV$  পরিমাণ কার্য সম্পাদন করিবে। এবং স্থির চাপে পদার্থটির তাপগ্রাহিতা  $C_p$  হইলে এইক্ষেত্রে শোষিত তাপের পরিমাণ হইবে  $C_p dT$ । প্রথম সূত্র সমীকরণে ( ৪.৩ নং সমীকরণে ) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমরা পাই :

$$dE = C_p dT - P.dV$$

$$C_p dT = dE + P.dV$$

$$\text{অর্থাৎ } \therefore C_p = \left( \frac{\partial(E+PV)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad (8.16)$$

উল্লিখিত ৪.১৫ ও ৪.১৬ নং সমীকরণ দুইটি  $C_p$  ও  $C_v$ -এর তাপগতীয় সংজ্ঞা।

$C_p$  ও  $C_v$ -র অন্তরফল ( $C_p - C_v$ ), ( The Difference  $C_p - C_v$  ) :  $C_p$  ও  $C_v$ -এর উল্লিখিতরূপে সংজ্ঞা হইতে উহাদের অন্তরফলের মান পরিমাপযোগ্য অন্যান্য রাশির সহিত আপেক্ষিকভাবে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে। ৪.১৫ ও ৪.১৬ নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \dots \quad (8.17)$$

কিন্তু ৪.৭ নং সমীকরণটিকে ( $H = E + PV$ ) স্থির চাপে তাপমাত্রার আপেক্ষিক অন্তরক ভেদ করিলে পাওয়া যায়—

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \dots (8.18)$$

এখন, উপরিলিখিত প্রথম ও শেষ পদ দুইটির মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করা প্রয়োজন।

যেহেতু, শক্তি  $E$  কেবলমাত্র দুইটি পরিবর্তকের (variables) নির্ভরক, যেমন ধরা যাউক, আয়তন  $V$  ও তাপমাত্রা  $T$ , অতএব  $E$ -এর বৃদ্ধির যে-কোন মান  $V$  ও  $T$ -এর আপেক্ষিকে নিম্নলিখিত সমীকরণের দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad \dots \quad (8.19)$$

এই সমীকরণটির তাৎপর্য হইল, কোন পদার্থের তাপমাত্রা ও আয়তন যদি খুব মন্থ মাত্রায় বৃদ্ধি পায়, ধরা যাউক, যথাক্রমে  $dT$  ও  $dV$ , তাহা হইলে উহার আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধির মোট পরিমাণ  $dE$  দুইটি অংশের সমষ্টি বলিয়া মনে করা যাইতে পারে ; প্রথমতঃ, আয়তন স্থির রাখিয়া কেবলমাত্র তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য  $E$ -এর মানের পরিবর্তন, এবং দ্বিতীয়তঃ, স্থির তাপমাত্রায় আয়তন-বৃদ্ধিহেতু  $E$ -এর বৃদ্ধির মান। এইরূপ আংশিক সংগঠক (partial derivatives) ব্যবহারে হাজ-হাজীদের কোনরূপ অসুবিধা বোধ হইবে না, যদি তাহারা মনে রাখেন যে, এই প্রতীকগুলি নিতান্তই অগ্রাঙ্গা বীজগাণিতিক রাশি, যেমন  $a, b, c$ , ইত্যাদির স্থান ব্যবহৃত হয় এবং নির্দিষ্ট অবস্থার উহাদের সুনির্দিষ্ট মান থাকে।

উপরোক্ত সমীকরণটির সকল পদগুলিকে  $dT$  দ্বারা ভাগ করিয়া স্থির চাপের অবস্থার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে—

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad (8.20)$$

এখন 8.18 নং সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad (8.21)$$

$$= P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[ 1 + \frac{1}{P} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \quad \dots \quad (8.22)$$

এই সমীকরণটি সম্পূর্ণ সার্বজনীন প্রকৃতির এবং যে-কোন পদার্থের ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে এই সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত রূপে পরিবর্তিত করা যাইতে পারে, পরীক্ষামূলক তথ্যাদির বিচারে সাধারণ প্রয়োগ অপেক্ষাকৃত সুবিধাজনক।

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT / \beta \quad \dots \quad (8.23)$$

এই সমীকরণে  $\alpha$  ও  $\beta$  হইল যথাক্রমে পদার্থটির আয়তন-প্রসারণ-গুণক ও সংকোচনশীলতা।

## আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের প্রয়োগ (Application of the First Law to Ideal Gases)

আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতি (Nature of Ideal Gases) : গ্যাসের আদর্শ প্রকৃতি হওয়ার শর্তাদি পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে ; যেমন—

(i) আদর্শ গ্যাস সকল অবস্থাতেই  $PV=RT$  সমীকরণটি মানিয়া চলে (দ্বিতীয় অধ্যায় দ্রষ্টব্য), এবং

(ii) আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি কেবলমাত্র তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল (জুল পরীক্ষা ; 8.10 নং সমীকরণ), অর্থাৎ,

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial V} \right]_T = 0 ; \text{ এবং } \left[ \frac{\partial E}{\partial P} \right]_T =$$

কোন গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস হিসাবে গণ্য করিবার পক্ষে উল্লিখিত শর্ত দুইটিই সবিশেষ প্রয়োজনীয় ও যথেষ্ট।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে  $(C_p - C_v)$  এর মান (Value of  $(C_p - C_v)$  in case of Ideal Gases) : 8.22 নং সমীকরণে আদর্শ গ্যাসের অন্ততম শর্ত, যথা—  
 $(\partial E / \partial V)_T = 0$ , ব্যবহার করিলে আমরা পাই—

$$C_p - C_v = P \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P \quad \dots \quad \dots \quad (8.24)$$

কিন্তু আদর্শ গ্যাসের 1 মোলের ক্ষেত্রে  $PV = RT$  সমীকরণটি প্রযোজ্য, এবং হির চাপে উহাকে অন্তরকলিত করিলে (on differentiation) পাওয়া যায়—

$$P \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = R \quad \therefore C_p - C_v = R \quad \dots \quad \dots \quad (8.25)$$

গ্যাসের গতিতত্ত্বের সাহায্যে এই সমীকরণটিকে পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (দ্বিতীয় অধ্যায়, ২৭ পৃষ্ঠা)।

সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণ (Isothermal and Adiabatic Expansion) : কোন আদর্শ গ্যাস রুদ্ধতাপীয়ভাবে (adiabatically) সম্প্রসারিত হইলে ও বাহ্যিক কার্য্য করিলে লেখা যাইতে পারে  $q = 0$ , এবং এই ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র সমীকরণটি ( $\Delta E = q - w$ ) এইরূপ দাঁড়ায়, —  $\Delta E = -w$ , অর্থাৎ গ্যাসটি দ্বারা সম্পাদিত কার্য্য গ্যাসটির আভ্যন্তরীণ শক্তি-হ্রাসের সমান। আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি যেহেতু কেবলমাত্র তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল, কাজেই আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাসের কালে গ্যাসের তাপমাত্রা হ্রাস পাইবে। অতএব, স্পষ্টতঃই



দ্বারা যায় যে, রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণের ফলে যে-কোন গ্যাস শীতল হইয়া পড়ে।

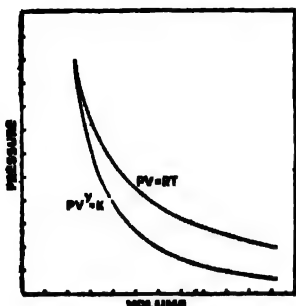


Fig. 41—একটি আদর্শ গ্যাসের  
রুদ্ধতাপ ও সমতাপীয় সম্প্রসারণ

সম্প্রসারণে  $P$ ,  $V$  ও  $T$ -এর প্রকৃত পারস্পরিক সম্পর্ক তাপগতি বিজ্ঞানের তত্ত্বাদির সাহায্যে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

ধরা যাউক, 1 মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসের আয়তন রুদ্ধতাপীয়ভাবে (অর্থাৎ  $q=0$ ) অতি সামান্য  $dV$  পরিমাণে বর্ধিত করা হইল। ইহার ফলে গ্যাসটি কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের মান হইল  $PdV$ ; অতএব ৪.৬ নং সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে :  $dE = -P.dV$ ।

উল্লিখিত আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি যেহেতু আয়তনের উপরে নির্ভরশীল নহে, সুতরাং ৪.১৫ নং সমীকরণটি,  $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ , এইভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$dE = C_v dT$$

$dE$ -র উল্লিখিত মান দুইটি পরস্পর সমান হিসাবে লেখা যাইতে পারে, অর্থাৎ

$$C_v dT = -P.dV. \quad \dots \quad (8.26)$$

আদর্শ গ্যাসের 1 মোলের ক্ষেত্রে যেহেতু  $P = \frac{RT}{V}$  সমীকরণটি সর্বদাই প্রযোজ্য, সুতরাং,

$$C_v dT = -P.dV = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \dots \quad (8.27)$$

$C_v$ -কে তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ ধ্রুবক হিসাবে গণ্য করিয়া উপরোক্ত সমীকরণটিকে নির্দিষ্ট সীমার মধ্যে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায়—

$$\frac{C_v}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T} = -\int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{C_v}{R} \ln(T_2/T_1) = -\ln(V_2/V_1) \quad (8.28)$$

এখন,  $R/C_p = (C_p - C_v)/C_p = \gamma - 1$  [ এখানে  $\gamma = C_p/C_v$  ] ;

$$\therefore \ln(T_2/T_1) = - \ln(V_2/V_1)^{\gamma-1} \quad \dots \quad (8.29)$$

$$\therefore \left[ \frac{V_1}{V_2} \right]^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \dots \quad (8.30)$$

টাইই হইল রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণে V ও T-এর পারস্পরিক সম্পর্ক।

P ও V-এর পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ধারণ করিতে হইলে 8.26 নং এবং  $PV = RT$  সমীকরণ দুইটি হইতে নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে  $dT$  রাশিটিকে অপনয়ন করা প্রয়োজন।  $PV = RT$  সমীকরণটিকে অন্তরকলিত করিলে আমরা পাই :

$$PdV + VdP = RdT$$

আবার, 8.26 নং সমীকরণটি হইতে আমরা পাই :

$$-PdV = C_v dT$$

উল্লিখিত সমীকরণ দুইটি হইতে  $dT$  অপনয়ন করিলে পাওয়া যায় :

$$PdV + VdP = R(-P.dV/C_v)$$

$$\text{অর্থাৎ, } PdV(1 + R/C_v) = -VdP$$

এই সমীকরণটিকে  $C_p - C_v = R$  সূত্রের সাহায্যে সরল করিলে আমরা পাই :

$$\gamma \frac{dV}{V} = - \frac{dP}{P} \text{ বাহাকে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায় :}$$

$$\gamma \ln V = - \ln P + \text{Const.} ; PV^\gamma = \text{ধ্রুবক} \quad \dots \quad (8.31)$$

এই সমীকরণটিই রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণে P ও V-এর পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করে ; ইহাতে  $\gamma$  চিহ্নটি দ্বারা  $C_p$  ও  $C_v$ -এর অনুপাত ( $C_p/C_v$ ) বুঝানো হইরাছে।

অনুরূপভাবে, V-কে অপনয়ন করিলে রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে চাপ ও তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয় করা বাইতে পারে। রুদ্ধতাপ অবস্থার আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য সমীকরণ তিনটি নিয়ে প্রদত্ত হইল :

$$\left. \begin{aligned} (i) \quad \left[ \frac{V_1}{V_2} \right]^{\gamma-1} &= \frac{T_2}{T_1} ; \quad (ii) \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \\ (iii) \quad \left[ \frac{P_1}{P_2} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} &= \frac{T_2}{T_1} \quad \text{অর্থাৎ, } \frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p/R} \end{aligned} \right\} \quad (8.32)$$

উল্লিখিত সমীকরণগুলিকে লগারিদম-যুক্ত পদ্ধতিতে প্রকাশ করাই সংখ্যাগত গণনাদির পক্ষে অধিকতর সুবিধাজনক (Eqn. 8.29 ত্রুটিব্য) ; যেমন—(iii) নং সমীকরণের উত্তর পক্ষের লগারিদম লইলে সমীকরণটি নিম্নরূপ দাঁড়ায় :

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} \log(P_2/P_1) = \log(T_2/T_1) \quad \dots \quad (8.33)$$

উদাহরণ 4.  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার ক্রুদ্ধতাপে সংকোচন ঘটাইয়া হিলিয়াম গ্যাসের আয়তন পূর্বাপেক্ষা অর্ধেক করা হইলে উহার তাপমাত্রার বৃদ্ধি গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে  $\gamma=1.66$  এবং  $V_1/V_2=2$ , 8.30 মৎ সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$(2)^{0.66} = \frac{T_2}{273}, \text{ অর্থাৎ } T_2 = 273 \times (2)^{0.66} = 433.7 \text{ K} = 160.7^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T = 160.7^{\circ}\text{C}$$

ক্রুদ্ধতাপ-সম্ভারণে তাপমাত্রা কত অধিক মাত্রায় বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইতে পারে তাহা শব্দ কর

### প্রশ্নমালা

1  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বরফের বিগলনকালে গলনের লীন তাপ হইল প্রতি গ্রামে 80 ক্যালোরি। বরফ ও জলের ঘনত্ব যথাক্রমে 0.82 ও 1.00। প্রতি মোলের ক্ষেত্রে  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $q$  ও  $w$ -এর মান নির্ণয় কর। [1440.1 ক্যালোরি 1440 ক্যালোরি ; 1440 ক্যালরি,  $-4.01 \times 10^6$  আগ]

2  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পে রূপান্তরকালে প্রথম প্রশ্ন উল্লিখিত রাশিগুলির মান নির্ণয় কর, 1 গ্রাম জলীয় বাষ্পের আয়তন হইল 1676 সি. সি. এবং ইহার তুলনায় জলের আয়তন নিভান্তই নগণ্য ধরিয়া লইতে হইবে। লীনতাপ 537 ক্যালোরি /গ্রাম [8934.2 ক্যালরি ; 9666 ক্যা 9666 ক্যা  $30587 \times 10^6$  আগ]

3 কুতুবমিনারের (উচ্চতা 270 ফিট) শীর্ষদেশ হইতে একটি কপাব খণ্ডকে ( $C_p=6.4$ ) নীচে ফেলিলে উহার তাপমাত্রা বৃদ্ধি গণনা কর, কিছুমাত্র তাপ নষ্ট হয় নাই ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে। [191^{\circ}\text{C}]

4 বুনসেন দীপে কোন গ্যাস দহনকালে যে তাপীয় পরিবর্তন লক্ষিত হয় তাহা কোনটির সমান,  $\Delta H$  অথবা  $-\Delta E$ ?

5. একটি খেলনা বেলুনকে উত্তপ্ত করিলে উহার আয়তন বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়। এই প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র সমীকরণটি প্রয়োগ কর এবং  $\Delta H$ -এর সহিত সিস্টেমটি কর্তৃক শোষিত তাপের সম্পর্ক উল্লেখ কর।

6 প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় গ্যাস সিলিন্ডারে আবদ্ধ অবস্থায় 10 লিটার হিলিয়ামকে  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিলে  $\Delta E$  ও  $\Delta H$ -এর মান গণনা কর ; গ্যাসটি আদর্শ আচরণ করে এবং উহার ক্ষেত্রে  $C_p = 3/2 R$  ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে। [133.8 ; 223.1]

7 কোন ভরল বা গ্যাসকে 1 বায়ুচাপ হইতে 20 বায়ুচাপে সংকুচিত করা যাইতে পারে বহু বিভিন্ন ভাবে। তন্মধ্যে কোন পদ্ধতিটি ক্রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তনের সহিত অধিকতর সম্মত? (ক) মন্থর সংকোচন, না দ্রুত সংকোচন? (খ) অধিক পরিমাণ পদার্থের সংকোচন, না স্বল্প পরিমাণ পদার্থের সংকোচন? যুক্তি সহকারে আলোচনা কর।

8.  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসকে উত্তমুখী ক্রুদ্ধ-তাপীয়ভাবে 1 বায়ুচাপ হইতে 2 বায়ুচাপে সংকুচিত করিলে অন্তিম তাপমাত্রা কত হইবে? ( $C_p=5$  ক্যালরি / $^{\circ}\text{C}$ ) [87.1]

9.  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 22 বায়ুচাপে লিট্র 10 মোল নাইট্রোজেনের চাপ সহসা 3 বায়ুচাপে হ্রাস করা হইল এবং গ্যাসটির রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণ ঘটিল। নাইট্রোজেনের  $C_p = 7$  ক্যালোরি  $/^{\circ}\text{C}$  হইলে অন্তিম তাপমাত্রা কত হইবে? এই সিস্টেমটির  $\Delta E$  ও  $\Delta H$ -এর মানও গণনা কর। [  $158.9^{\circ}\text{K}$ ;  $-5705$  ক্যা;  $-7987$  ক্যা ]

10. 1 বায়ুচাপ ও  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 মোল পরিমাণ কোন এক-পরমাণুক আদর্শ গ্যাসকে স্থির আয়তনে  $500^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল। অতঃপর গ্যাসটিকে উভমুখী ও সমভাপীয়ভাবে সম্প্রসারিত করিয়া উহার চাপ পুনরায় 1 বায়ুচাপে ফিরাইয়া আনা হইল। এখন স্থির চাপে শীতলীকরণ দ্বারা গ্যাসটির তাপমাত্রা প্রারম্ভিক মান  $25^{\circ}\text{C}$ -এ আনা হইলে প্রক্রিয়াটির চক্র সম্পূর্ণ হইল।  $P-V$  হক ও  $T-V$  হকে এই চক্রীয় পদ্ধতিটি লৈখিক প্রণালীতে বর্ণনা কর। প্রতিটি পর্যায় ও সম্পূর্ণ চক্রের  $q$  ও  $w$ -এর মান গণনা কর।

[  $q_1 = +1425$  ক্যা;  $q_2 = +1474$  ক্যা;  $q_3 = -2375$  ক্যা,  $w_1 = 0$ ,  $w_2 = +6130 \times 10^7$  আর্গ;  $w_3 = -394 \times 10^8$  আর্গ ]

11.  $\text{C}_6\text{H}_6(l) + 7\frac{1}{2} \text{O}_2(g) = 6\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$  সমীকরণ অনুসারে  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও 1 বায়ুচাপে বেঞ্জিনের পূর্ণ দহনে 7,81,000 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়। বিক্রিয়াটির  $\Delta E$  ও  $\Delta H$ -এর মান নির্ণয় কর।

[  $\Delta E = -7,81,894$ ;  $\Delta H = -7,81,000$  ]

12. নিম্নোক্ত শর্তে পরিবর্তনের উপযুক্ত দৃষ্টান্ত উল্লেখ কর; (i) আভ্যন্তরীণ শক্তি স্থির থাকিলে, এবং (ii) এনথ্যালপি স্থির থাকিলে, এই পদ্ধতিগুলির প্রত্যেকটির ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ কর।

**নবম অধ্যায়**  
**তাপ-রসায়ন**  
**( Thermochemistry )**

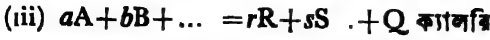
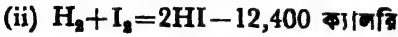
**সাধারণ আলোচনা :** সাধারণ অভিজ্ঞতার লক্ষ্য করা যায়, যে-কোন প্রকার রাসায়নিক বিক্রিয়াতেই কোন-না-কোনরূপ তাপীয় পরিবর্তন ঘটে, অর্থাৎ তাপ হয় উদ্ভূত, নতুবা শোষিত হইয়া থাকে। কোন কোন বিক্রিয়ার যেমন ম্যাগনেসিয়াম ফিটার দহনে, বা হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের পারস্পরিক সংযোগ-কালে তাপীয় পরিবর্তন এত অধিকমাত্রায় ঘটিয়া থাকে যে, তাহা স্বতঃই লক্ষিত হয়, পরীক্ষার প্রয়োজন হয় না।

তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি রাসায়নিক বিক্রিয়াদির তাপীয় পরিবর্তন সংক্রান্ত যে-কোন আলোচনার মূল ভিত্তীর ভিত্তি। অবশ্য, প্রথম সূত্রটি অলংঘনীয় সত্যরূপে প্রতিষ্ঠিত হইবার বহু পূর্বেও ঐতিহাসিক গবেষণাদি অনেক দূর অগ্রসর হইয়াছিল এবং এই কারণেই ভৎকালীন বিজ্ঞানীদের বিক্রিয়া-তাপ সম্পর্কিত এমন অনেক নীতি পরীক্ষার দ্বারা আবিষ্কার করিতে হইয়াছিল যেগুলি এখন উক্ত প্রথম সূত্রটির মধ্যেই অন্তর্নিহিত রহিয়াছে, এরূপ দেখা যায়।

**তাপ-উদ্গারী ও তাপ-শোষক পরিবর্তন :** ( Exothermic and Endothermic Changes ) : যে-সকল রাসায়নিক বিক্রিয়ার তাপ উদ্ভূত হয় তাহাদের তাপ-উদ্গারী ( exothermic ) বিক্রিয়া এবং যে-সকল বিক্রিয়াকালে তাপ শোষিত হয় তাহাদের তাপ-শোষক ( endothermic ) বিক্রিয়া বলা হয়। যদি কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া তাপ-শোষক প্রকৃতিবিশিষ্ট হয় তাহা হইলে উহার বিপরীত বিক্রিয়াটির প্রকৃতি তাপ-উদ্গারী হইবে এবং অনুরূপভাবে, তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়ার বিপরীত বিক্রিয়া অবশ্যই তাপ-শোষক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইবে। সকল ক্ষেত্রে না হইলেও সাধারণতঃ এইরূপ লক্ষ্য করা যায় যে, তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়া-সমূহ প্রবল ও স্বতঃস্ফূর্তভাবে (spontaneously) ঘটিয়া থাকে।

✓ **বিক্রিয়া তাপ ( Heat of Reaction ) :** রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা বিভিন্ন বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের যে সহগ সূচিত হয় মোল-সংখ্যার সেই অনুপাতে কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া সুসম্পূর্ণ করিলে যত ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় তাহাকে ঐ বিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ ( Heat of reaction ) বলা হয়। বিক্রিয়া তাপের সাধারণ সংকেত হইল  $Q$  ; এবং ইহা রাসায়নিক সমীকরণের ডাহিনে লেখা হয়

[ (iii) দ্রষ্টব্য ] ; সুতরাং উল্লিখিত সংজ্ঞা অনুসারে তাপ উৎপন্ন হইলে  $Q$  ধনাত্মক (+) হইবে এবং তাপ শোষিত হইলে  $Q$  ঋণাত্মক (−) হইবে ।



(i) সমীকরণে বুঝা যায় যে 2 মোল  $HCl$  উৎপাদন করিতে 44,100 ক্যালরি তাপ নির্গত হয় এবং, (ii) সমীকরণে বুঝা যায় যে, 2 মোল  $HI$  উৎপাদনে 12,400 ক্যালরি তাপ শোষিত হয় ।

দ্রষ্টব্য যে, এই সংকেত তাপগতি বিজ্ঞানে ব্যবহৃত  $q$  সংকেতের সম্পূর্ণ উল্টা। কারণ,  $q$  = শোষিত তাপ ; অপরপক্ষে  $Q$  = উদ্গারিত তাপ ( ১৩৪ পৃঃ দ্রষ্টব্য ) ।

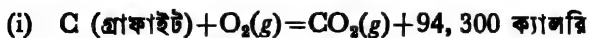
সুতরাং,  $Q = -q$  ... (9.1)

বিক্রিয়া-তাপ পরিমাপ পদ্ধতি (Measurement of Heat of Reaction) : যে-সকল বিক্রিয়া যথেষ্ট দ্রুতগতিতে ও সুনির্দিষ্ট পথে সুসম্পন্ন হইয়া থাকে কেবলমাত্র তাহাদের ক্ষেত্রেই বিক্রিয়া-তাপ সরাসরি পরিমাপ করা সম্ভব হয় ; সাধারণতঃ, ক্যালোরিমিটার-ঘটিত পরীক্ষাদির সাহায্যে এইরূপ পরিমাপ করা হইয়া থাকে । বিকারক পদার্থসমূহ কঠিন বা তরল হইলে ক্যালোরিমিটারের অভ্যন্তরে উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটানো হয় ( অথবা, কোন এক বা একাধিক বিকারক গ্যাসীয় হইলে, বোমার (bomb) মত আবদ্ধ পাত্র ব্যবহার করা হয়) এবং ক্যালোরিমিটারটিকে জলপূর্ণ একটি বড় পাত্রে সম্পূর্ণ নিমজ্জিত রাখা হয় । অতঃপর বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হইবার পরে পাত্রটির জলের তাপমাত্রা-বৃদ্ধি পরিমাপ করা হয় এবং ব্যবহৃত যন্ত্রের বিভিন্ন অংশের তাপগ্রাহিতা জানা থাকিলে পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে ।

সাম্য-ধ্রুবক হইতে বিক্রিয়া-তাপ (Heat of Reaction from Equilibrium Constant) : বিক্রিয়া-তাপ নির্ধারণ করিতে হইলে তাপ-রাসায়নিক পদ্ধতি ( ক্যালরিমিতি ) অবলম্বন না করিলেও চলে ; একাধিক বিভিন্ন তাপমাত্রায় কোন বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক সম্পর্কিত তথ্যাদি হইতেও বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে । দশম অধ্যায়ে বিক্রিয়া-আইসোকোর ( reaction isochore ) সংক্রান্ত আলোচনার এই বিষয়ে আলোকপাত করা হইয়াছে ।

প্রচলিত প্রতীক ও রীতি (Notations & Conventions) : তাপ-রসায়নে দুই প্রকার প্রতীকই ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয় : (i) প্রাচীন বা তাপ রাসায়নিক ধারা,  $Q$ -প্রতীক ; এবং (ii) আধুনিক বা তাপগতির ধারা,  $\Delta H$ -প্রতীক । [ এই প্রসঙ্গে পৃঃ ১৫৮ অবস্থায় দ্রষ্টব্য । ]

(১) প্রাচীন ধারার প্রতীক (Classical Symbols) : প্রাচীন ধারা অনুসারে বিক্রিয়ার উদ্ভূত তাপকে বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থসমূহের পার্শ্বে ধনাত্মক চিহ্ন (+) দ্বারা এবং বিক্রিয়ার শোষিত তাপকে ঋণাত্মক চিহ্ন (—) দ্বারা সূচিত করা হয়। উপরন্তু পদার্থগুলির ভৌত অবস্থা—যথা কঠিন (s), তরল (l), গ্যাসীয় (g), এবং বহুরূপতা — যথাযোগ্য সংকেত দ্বারা নির্দেশ করা হয়।



উপরের দুইটি উদাহরণ দ্বারা এই ধারার ব্যবহার পরিষ্কার বোঝা যাইবে। প্রথম সমীকরণটিতে বোঝা যায় যে, গ্রাফাইটের দহন দ্বারা এক মোল কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাস উৎপাদন করিলে 94,300 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়, পক্ষান্তরে এক মোল নাইট্রিক অক্সাইড তৈয়ারী করিতে 21,600 ক্যালরি শোষিত হয়। এই সমীকরণ দুইটিতেই  $g$  সূচকটী না দিলেও চলে, কারণ তাপ রাসায়নিক সমীকরণগুলি সাধারণতঃ প্রমাণ অবস্থাতেই ( $25^\circ\text{C}$ , 1 বায়ুচাপ) প্রযোজ্য এবং এই অবস্থায়  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ও  $\text{NO}$  ইহা বা সকলে গ্যাসীয় দশায় থাকে। কোন পদার্থ লবু-দ্রবণ অবস্থায় থাকিলে উহার প্রতীকের সহিত 'aq.' সূচক ব্যবহার করা হয়। কোন কোন গ্রন্থকার 1000 গ্রাম-ক্যালোরি পরিমাণ তাপ বুঝাইতে Cal, বা Kcal, অথবা Kg.Cal সূচক ব্যবহার করিয়া থাকেন।

এই প্রাচীন ধারায় সামান্য একটু ত্রুটি আছে। স্থির চাপে  $Q$  এর মান বাহ্য হইবে, স্থির আয়তনে তাহা হইবে না, সুতরাং,  $Q$  এর মান  $Q_v$  কিম্বা  $Q_p$  ইহা পরিষ্কার উল্লেখ করা প্রয়োজন। আধুনিক তাপগতীয় রীতিনীতি আসার পূর্বে সাধারণত  $Q$  বলিতে  $Q_v$  ই বুঝাইত এবং এই  $Q_v$ -এর তাপগতীয় সার্থকতা হইল যে ইহা  $\Delta E$  এর সঙ্গে সম্পর্কিত (সমীকরণ নং 8.5) ; অর্থাৎ,

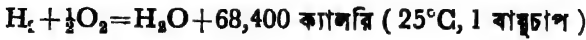
$$(\Delta E)_v = q_v = -Q_v \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (9.2)$$

(২) আধুনিক ধারার প্রতীক (Modern Symbols) : আধুনিক ধারার সহিত পূর্বতন ধারার পার্থক্য এই যে, আধুনিক তাপগতিবিজ্ঞানে স্থির চাপে বিক্রিয়া সম্পাদন করা কিম্বা প্রকাশ করা, ইহাই রীতি। যেহেতু, তাপ রসায়নকে আধুনিক ধারার তাপগতি বিজ্ঞানের অংশ হিসাবে গণ্য করা হয়, সুতরাং  $Q_v$ -এর জায়গায়  $Q_p$ -এর ব্যবহারই স্বাভাবিক। কিন্তু  $Q_p$  প্রতীকের তাপগতিবিজ্ঞানে বিশেষ প্রচলন নাই। তাহার পরিবর্তে আছে  $\Delta H$  ; উভয়ের সম্পর্ক ঘনিষ্ঠ (Eqn. 8.9) ;

$$(\Delta H)_p = q_p = -Q_p \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (9.3)$$

সুতরাং, স্থির চাপ বিক্রিয়া তাপকে ঋণাত্মক চিহ্নযুক্ত করিলে  $\Delta H$  এর মান

পাওরা যায়। অর্থাৎ, তাপ উৎসারি বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে  $\Delta H$  ঋণাত্মক  $(-)$  ও তাপ শোষক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে  $\Delta H$  ধনাত্মক  $(+)$  হয়।  $\Delta H$ -কে এনথ্যালপি পরিবর্তন কিংবা তাপধর্মের বৃদ্ধি বলা হয় (পৃঃ ১৩৮)। আধুনিক তাপ রসায়নে সমস্তই  $\Delta H$ -এর মাধ্যমে প্রকাশ করা হয়। এমন কি অনেক আধুনিক গ্রন্থকার বিক্রিয়া তাপ ও  $\Delta H$  (তাপধর্মের বৃদ্ধি) সমার্থক ব্যবহার করেন। সুতরাং প্রাচীন ধারার বাহা লেখা হয় :—



আধুনিক ধারার তাহা লেখা হয় :—



কারণ, সিস্টেমটি সমীকরণের বাম পার্শ্ব হইতে দক্ষিণ-পার্শ্বে পরিবর্তিত হইবার সময় উহার তাপধর্মের 68,400 ক্যালরি হ্রাস পাইয়াছে, অর্থাৎ, এই ক্ষেত্রে তাপধর্মের হ্রাস  $(-\Delta H) = 68,400$  ক্যালরি। অতঃপর বলা যায়, বিক্রিয়ার সমীকরণটি আগে লিখিতে হইবে এবং  $\Delta H$ -এর মান (অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে স্থির চাপ অবস্থায়  $Q$ -এর ঋণাত্মক চিহ্নযুক্ত মান) পৃথক ভাবে উল্লেখ করিতে হইবে।  $\Delta H_{298}^0$ -এর অর্থ হইল এই যে, বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থসমূহ আদর্শ অবস্থায় (under standard condition) আছে, অর্থাৎ 1 বায়ুচাপ ও 25°C তাপমাত্রার সর্বাধিক স্থায়ী আকারে উহার বিক্রিয়ার অংশগ্রহণ করিতেছে।

**তাপ-সমষ্টির নিত্যতা সূত্র : হেস্ সূত্র (Hess's Law of Constant Heat Summation) :** বহু বৎসরব্যাপী নিরলস পরীক্ষামূলক গবেষণার ফলে বিজ্ঞানী হেস্ (Hess) প্রমাণ করেন যে, কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার প্রারম্ভিক ও অন্তিম পদার্থ-সমূহের প্রকৃতি অপরিবর্তিত থাকিলে রাসায়নিক পরিবর্তনকালে উদ্ভূত বা শোষিত তাপের পরিমাণ বিক্রিয়ার হার অথবা মধ্যবর্তী যৌগসমূহের (intermediate compounds) প্রকৃতির উপরে নির্ভর করে না। এই তথ্যটি হেস্ সূত্রে (Hess's Law, 1840) নিম্নলিখিত ভাবে প্রকাশ করা হইয়াছে : কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া একটা মাত্র পর্বাস্ত্রে, অথবা মধ্যবর্তী একাধিক পর্বাস্ত্রে সংঘটিত করা হইলে সকল ক্ষেত্রেই উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ সর্বদাই সমান হইয়া থাকে, যদি অবশ্য প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থা সর্বক্ষেত্রে সমান হয়। অর্থাৎ (i)  $\Sigma Q = \text{মোট } Q$  (অবস্থা ও রাস্তা-নিরপেক্ষ)

$$(ii) \Sigma \Delta H = \text{মোট } \Delta H \quad (9.4)$$

উদাহরণস্বরূপ, কার্বনের দহনে প্রথমে কার্বন মনোক্সাইড, অতঃপর সেই কার্বন মনোক্সাইডের দহনে কার্বন ডাইঅক্সাইড প্রস্তুত করিলে এই দুই পর্বাস্ত্রে উদ্ভূত তাপের



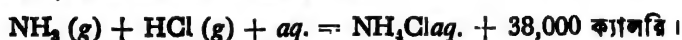
সমষ্টি কার্বনের সরাসরি কার্বন ডাইঅক্সাইডে রূপান্তরকালীন দহন-তাপের (heat of combustion) সমান হইয়া থাকে।

গ্যাসীয় অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের পারস্পরিক বিক্রিয়ার অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের লব্ধ জলীয় দ্রবণ প্রস্তুতির বিক্রিয়া-তাপ গণনা করিলে হেস্ সূত্রটির সত্যতা সহজেই প্রতিপন্ন হইবে। এইরূপ গণনাকার্য দুইভাবে করা যাইতে পারে ; যেমন—

(ক) প্রথম পদ্ধতি—গ্যাসীয় অ্যামোনিয়া ও HCl গ্যাস মিশ্রিত করিয়া প্রথমে কঠিন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড এবং অতঃপর উহাকে জলে দ্রবীভূত করিয়া অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের লব্ধ জলীয় দ্রবণ উৎপন্ন করা যাইতে পারে ; এই বি-স্তর রূপান্তরের প্রত্যেক পর্যায়ের তাপীয় পরিবর্তন পরীক্ষার দ্বারা নির্ধারণ করা যায় :



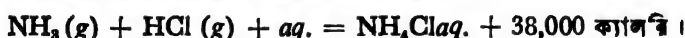
এই সমীকরণ দুইটিকে যোগ করিয়া আমরা পাই :



(খ) দ্বিতীয় পদ্ধতি—পক্ষান্তরে, অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড পৃথকভাবে জলে দ্রবীভূত করিয়া অতঃপর এই দুইটি দ্রবণের পরস্পর মিশ্রণের কালে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের জলীয় দ্রবণ উৎপন্ন করা যায়, এবং উহার প্রতিটি পর্যায়ের তাপীয় পরিবর্তন নির্ণয় করা যাইতে পারে :



উপরোক্ত সমীকরণ তিনটি যোগ করিলে আমরা পাই :

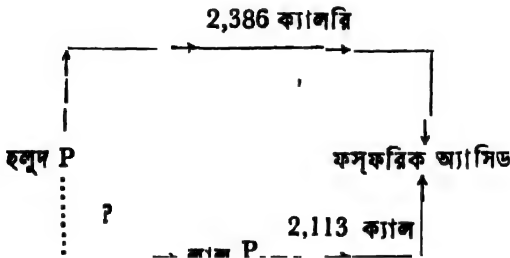


লক্ষ্য করা যায়, পরীক্ষাগত ত্রুটি সাপেক্ষে উল্লিখিত উভয় পদ্ধতিতে উদ্ভূত তাপের মোট পরিমাণ পরস্পর সমান হইয়া থাকে।

হেস্ সূত্র ও তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (Hess's Law and the First Law of Thermodynamics) : হেস্ সূত্রটি শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র হইতে সরাসরি প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে ; প্রমাণ :  $\Delta E$  এবং  $\Delta H$  অবস্থা-নির্ভরক, সূত্রভাং ইহাদের মান যথাবর্তী অবস্থার উপর নির্ভর করে না। অবশ্য তৎসত্ত্বেও সেই সময়ে এই সূত্রটি বাস্তব পরীক্ষাদির দ্বারা আবিষ্কার করিতে হইয়াছিল। ইহার কারণ, শক্তি-সংরক্ষণ সূত্রটি অর্থাৎ তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটি তৎকালীন রসায়নবিদ-গণের নিকট অলঙ্ঘনীয় স্বাভাবিক সত্যরূপে প্রতিষ্ঠিত হয় নাই।

**হেস্ সূত্রের প্রয়োগ (Application of Hess's Law) :** হেস্ সূত্রটির প্রধান সার্থকতা হইল দুই প্রকার :—(i) হেস্ সূত্রের সত্যতার কলে সাধারণ বীজগাণিতিক সমীকরণের দ্বারা তাপরাসায়নিক সমীকরণের ক্ষেত্রেও যোগ, বিয়োগ অপনয়ন প্রভৃতি সাধারণ প্রক্রিয়াসমূহ অবলম্বন করা চলে। (ii) বিক্রিয়ার মন্থরতা বা অসম্পূর্ণতার দরুণ যে-সকল রাসায়নিক পরিবর্তনের বিক্রিয়া-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় না, তাহাদের ক্ষেত্রেও হেস্ সূত্রের প্রয়োগে অপ্রত্যক্ষভাবে বিক্রিয়া-তাপ গণনা করা যাইতে পারে। (উদাহরণ 1 ও 10 বিশেষভাবে দ্রষ্টব্য।)

হেস্ সূত্র প্রয়োগের একটি বিশেষ দৃষ্টান্ত হইল কোন মোলের একটি বহুরূপ হইতে অপর বহুরূপে রূপান্তরকালীন উদ্ভূত রূপান্তর-তাপ (Heat of Transition) নির্ণয় করা, যাহা প্রত্যক্ষ পরিমাপ দ্বারা নির্ণয় করা অসম্ভব।

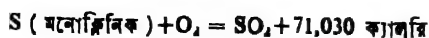


∴ হলুদ P  $\longrightarrow$  লাল P + 273 ক্যালরি।

হলুদ ফস্ফরাসের রূপান্তরের দৃষ্টান্তটি উল্লিখিত হক অনুসারে আলোচনা করা যাইতে পারে। এই ক্ষেত্রে রূপান্তর-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি পরিমাপ করা না যাইলেও হেস্ সূত্রের সাহায্যে তাহা নিয়ন্ত্রিতভাবে গণনা করা যায় : এক গ্রাম-পরিমাণ হলুদ ফস্ফরাসের জ্বরণে ফস্ফরিক অ্যাসিডের উৎপত্তিকালে 2,386 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়। লাল ফস্ফরাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ পরিবর্তনে 2,113 ক্যালরি তাপ পাওয়া যায়। সুতরাং হেস্ সূত্র হইতে বুঝা যায়, উল্লিখিত বিক্রিয়া-তাপ দুইটির অন্তরকল (অর্থাৎ  $2,386 - 2,113 = 273$  ক্যালরি) হলুদ ফস্ফরাসের লাল ফস্ফরাসে পরিবর্তনের রূপান্তর-তাপের সমান হইবে। অনুরূপভাবে, রসিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে (উদাহরণ 1 দ্রষ্টব্য), অথবা গ্রাফাইটের হীরকে রূপান্তরের রূপান্তর-তাপ গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 1. রসিক S ও মনোক্লিনিক S এর দহন-তাপ যথাক্রমে 70,960 ও 71,030 ক্যালরি। রূপান্তর-তাপ গণনা কর।





এখন, প্রথম সমীকরণটি হইতে দ্বিতীয় সমীকরণটি বিয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$S \text{ (বহিক)} = S \text{ (মোনোক্লিনিক)} - 70 \text{ ক্যালরি। সুতরাং, কপাঙ্কর-তাপ} = -70 \text{ ক্যালরি।}$$

কোন কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া এত মন্থরগতি যে, তাহাদের বিক্রিয়া-তাপ ক্যালোরিমিটার-যাতি পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা সম্ভব হয় না। কিন্তু এই ধরনের অনেক বিক্রিয়া বিশেষ বিশেষ অনুঘটকের উপস্থিতিতে সাধারণ তাপ-মাত্রায়ই যথেষ্ট দ্রুতগতিতে নিশ্চয় হইয়া থাকে। অনুঘটকটি যেহেতু অপরিবর্তিত থাকে, সুতরাং হেস্ সূত্র চইতে বুঝা যায় যে, অনুঘটকের উপস্থিতিতে সংঘটিত বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপই উহা প্রকৃত বিক্রিয়া তাপ। অনেক অসম্পূর্ণ জৈব যৌগের হাইড্রোজেন-সংযোজন-তাপ (Heat of Hydrogenation) এইভাবে নির্ণয় করা হইয়াছে।

✓ **গঠন-তাপ (Heat of Formation) :** 1 মোল পরিমাণ কোন পদার্থ উহার সংগঠক মৌলসমূহ হইতে আদর্শ অবস্থার উৎপাদনকালে যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয়, তাহাকে বলা হয় পদার্থটির গঠন-তাপ  $Q_f$  (Heat of Formation)। উদাহরণস্বরূপ,  $C + O_2 = CO_2 + 94,300$  ক্যালরি সমীকরণটি হইতে বুঝা যায়, সংগঠক মৌলগুলি হইতে 1 মোল কার্বন ডাইঅক্সাইড প্রস্তুতিকালে 94,300 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয়, সুতরাং কার্বন ডাইঅক্সাইডের গঠন-তাপ,  $Q_f$  হইল 94,300 ক্যালরি। অনুরূপভাবে, 1 মোল হাইড্রোজেনিক অ্যাসিড গ্যাস উৎপাদিকালে 6,200 ক্যালরি তাপ শোষিত হয়। এখানে মনে করা যাইতে পারে, এইক্ষেত্রে—6,200 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইতেছে, অর্থাৎ HI-এর গঠন-তাপ,  $Q_f$  হইল -6,200 ক্যালরি। আগেই বলা হইয়াছে যে আধুনিক তাপ রসায়নে  $Q$ -এর সাবহার ক্রমই লোপ পাইতেছে ও তাহার বদলে  $\Delta H$  ব্যবহৃত হইতেছে :

$$\text{যেহেতু } Q_p = \dots H, \text{ সুতরাং } Q_f = -\Delta H_f, \dots \dots (9.5)$$

সুতরাং, উপরের উদাহরণে গঠন-এনথ্যালপি বা গঠন-তাপের  $\Delta H_f$  হইবে -94,300 ক্যালরি ( $CO_2$ -র জন্য) এবং +6,200 ক্যালরি (HI-এর জন্য)। সুতরাং তাপ(+)হইলে তাপের(-)হইবে এবং তদ্বিপরীত (Vice Versa)—ইহা খেয়াল রাখিতে হইবে।

যে-সকল যৌগের প্রস্তুতিকালে তাপ শোষিত হয়, তাহাদের তাপ শোষক যৌগ (endothermic compounds) এবং যাহাদের ক্ষেত্রে তাপ উদ্ভূত হয় তাহাদের তাপ-উদ্গারী যৌগ (exothermic compounds) বলে। সুতরাং তাপ-উদ্গারী ও তাপ-শোষক যৌগের গঠন-তাপ  $Q_f$  যথাক্রমে ঋণাত্মক ও ঋণাত্মক হইয়া থাকে। তিনটি নাইট্রোজেন অক্সাইড ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ )

হাইড্রোক্সিক অ্যাসিড, কার্বন ডাইসালফাইড, ওজোন, অ্যাসিটিলিন এবং কয়েকটি অসম্পৃক্ত হাইড্রোকার্বন, প্রভৃতি ব্যতীত সাধারণ পরিচিত প্রায় সকল যৌগই তাপ-উদগারী প্রকৃতিবিশিষ্ট। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ যৌগের গঠন তাপ নিম্নের তালিকার প্রদত্ত হইল :

$$\text{আদর্শ গঠন-তাপ, } Q_f = -\Delta H_f^{\circ} \text{ (Kcal / মোল এককে প্রকাশিত)}$$

C ( হীক )	0 4532	H <sub>2</sub> S (g)	4.215
C ( গ্রাফাইট )	0 00	NO <sub>2</sub>	-8 091
CH <sub>4</sub> (g)	17-089	NO (g)	-21 600
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	20-74	N <sub>2</sub> O	-19 49
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	-12-496	CS <sub>2</sub> (l)	-28 0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	-54-194	NH <sub>3</sub> (g)	11 04
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	-19-820	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	193 75
CH <sub>3</sub> OH (l)	57 02	HNO <sub>3</sub> (g)	35 34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	66-356	CO (g)	26 416
H <sub>2</sub> O (l)	68 317	CO <sub>2</sub> (g)	94 052
HF (g)	64 ?	AgCl (s)	30 30
HCl (g)	22 063	NaCl (r)	97 753
HBr (g)	8 66	ZnSO <sub>4</sub> (s)	233 4
HI (g)	-6 20	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	88 0

**মৌলের গঠন তাপ ( Heat of Formation of Elements ) :** গঠন তাপের সংজ্ঞা দ্বারা বোঝা যায় যে, যে-কোন যৌগের গঠন-তাপ তাহার সংঘটক মৌলের আপেক্ষিকে গণনা করা হয়। অর্থাৎ, মৌলগুলিই হইল গঠন-তাপ বিচারে প্রমাণ অবস্থা। সাধারণতঃ কোন মৌলের বহুরূপতা থাকিলে তাহার সর্বাপেক্ষা স্থায়ী আকারকে প্রমাণ অবস্থা বলিয়া মানা হয়। সুতরাং, এই তথ্যকে আমরা সংখ্যাগত বিচারে বলিতে পারি : সমস্ত মৌলের গঠন তাপ কিম্বা তাপধর্ম শূন্য। অর্থাৎ,

$$Q_f = -\Delta H_f = 0 \text{ (মৌলের পক্ষে) } \dots \dots (96)$$

প্রকৃত বিচারে ইহা অর্থহীন এবং একটি নকল ধারণা মাত্র, কিন্তু সংখ্যাগত গণনাতে ইহা সম্পূর্ণ সত্য ও খুবই সুবিধাজনক (১৫১ পৃঃ দ্রষ্টব্য)।

**গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির উপযোগিতা ( Usefulness of Heat of Formation Data ) :** যৌগের গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির নিজস্ব বিশেষ কোন গুরুত্বপূর্ণ, তাৎপর্য নাই, কিন্তু উহাদের প্রধান উপযোগিতা হইল এই যে, কোন বিক্রিয়ার অংশগ্রহণকারী সকল পদার্থের গঠন-তাপ জানা থাকিলে উহার বিক্রিয়া তাপ সহজেই গণনা করা বাইতে পারে। এইজন্যই সম্ভাব্য সকল প্রকার রাসায়নিক

বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপের তালিকা প্রণয়নে অকারণ অধিক স্থান অপচয় না করিয়া বিভিন্ন যৌগের গঠন তাপের অপেক্ষাকৃত সম্মানজনক তালিকা প্রস্তুত করিলে ঐ একই উদ্দেশ্য সাধিত হয়। থাকে। সুতরাং, গঠন-তাপ সংক্রান্ত একটি সুসম্পূর্ণ তালিকা প্রস্তুত করিলে তাহা হইতেই যৌগ ও মৌল ঘটিত যাবতীয় বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ পাওয়া যাইতে পারে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ধরনের তালিকার সাহায্যে কেবলমাত্র বাস্তব বিক্রিয়াসমূহই নহে, সম্ভাব্য যাবতীয় বিক্রিয়া, অথবা যে-সকল বিক্রিয়া অদ্যাপি অজ্ঞাত, তাহাদের বিক্রিয়া-তাপও নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

গঠন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির সাহায্যে বিক্রিয়া-তাপ গণনার পদ্ধতি ১৬০ পৃষ্ঠায় উপযুক্ত দুইটি সূত্র ( উদাহরণ ২ এবং ৩ ) আলোচনা করা হইয়াছে।

**লবণের গঠন-তাপ ( Heat of Formation of Salts ) :** কোন লবণের গঠন-তাপকে প্রকৃতপক্ষে অপেক্ষাকৃত সরল একাধিক বিক্রিয়ার তাপীয় ক্রিয়ার সমষ্টিগত ফল হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। উদাহরণরূপ, সোডিয়াম ও ক্লোরিন হইতে সোডিয়াম ক্লোরাইডের উৎপত্তি নিম্নলিখিত কয়েকটি পর্দায় ঘটিয়া থাকে বলিয়া মনে করা যাইতে পারে (  $e$  চিহ্নটি ইলেকট্রনের প্রতীক ) :

১. (a) ও (a') পর্দায়—যাওব সোডিয়ামের সোডিয়াম পরমাণুটি বাষ্পে রূপান্তর (a পর্দায়) ; গ্যাসীয় ক্লোরিনের পারমাণবিক অবস্থায় পরিবর্তন (a' পর্দায়)।

২. (b') ও (b) পর্দায়—(a) পর্দায় প্রাপ্ত সোডিয়াম পরমাণু হইতে একটি ইলেকট্রনের বিচ্যুতির ফলে  $\text{Na}^+$  আয়নের উৎপত্তি (b) পর্দায়) ; (a') পর্দায় প্রাপ্ত ক্লোরিন পরমাণুর সহিত একটি ইলেকট্রনের সংযোগে  $\text{Cl}^-$  আয়নের উৎপত্তি (b' পর্দায়)।

৩. (c) ও (d) পর্দায়—পূর্ববর্তী পর্দায় প্রাপ্ত  $\text{Na}^+$  আয়ন ও  $\text{Cl}^-$  আয়নসমূহের পারস্পরিক সংযোগে  $\text{NaCl}$  বাষ্পের উৎপত্তি (c পর্দায়) ;  $\text{NaCl}$  বাষ্পের ঘনীভবনে কঠিন  $\text{NaCl}$  গঠন (d পর্দায়)।

(a)  $\text{Na}$  (কঠিন)  $= \text{Na}$  (গ্যাস)  $- 26$  কিলোক্যালরি,

(a')  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$  (গ্যাস)  $= \text{Cl}$  (গ্যাস)  $- 29$  কিলোক্যালরি

(b)  $\text{Na}$  (গ্যাস)  $= \text{Na}^+ + e - 119$  কিলোক্যালরি,

(b')  $\text{Cl}$  (গ্যাস)  $+ e = \text{Cl}^- + 22$  কিলোক্যালরি

(c)  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}$  (গ্যাস)  $+ 128$  কিলোক্যালরি

(d)  $\text{NaCl}$  (গ্যাস)  $= \text{NaCl}$  (কঠিন)  $+ 52$  কিলোক্যালরি

উল্লিখিত পর্দাগুলির ফলাফল যোগ করিয়া আমরা পাই :

$\text{Na}$  (কঠিন)  $+ \frac{1}{2} \text{Cl}_2$  (গ্যাস)  $= \text{NaCl}$  (কঠিন)  $+ 98$  কিলোক্যালরি।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, b', c ও d হইল তাপ-উৎসারী পর্দায়, যাহাদের মিলিত প্রভাব a, a' ও b তাপ-শোষক পর্দায় তিনটির মিলিত প্রভাব অপেক্ষা অধিক বলিয়া প্রকৃত গঠন-তাপের মান সম্বন্ধক হইয়াছে।

ধাতু ও অধাতুর পারস্পরিক সংযোগে লবণ গঠনকালীন উল্লিখিতরূপ পর্যায়-ক্রমকে বর্ণ-হাবের চক্র (Born-Haber Cycle) বলা হয়। এই তত্ত্বীয় পদ্ধতির সাহায্যে কেলাসিড লবণের গঠন-কাঠামোবর্তিত শক্তি (lattice energy) ( $c$  ও  $d$  পর্যায়ের ভাপীয় ক্রিয়ার সমষ্টি) গণনা করা বাইতে পারে (অর্থাৎ, গঠন-কাঠামো-বর্তিত শক্তি = গঠন-তাপ  $-a-a'-b-b'$ )।

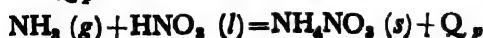
এখানে লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ক্ষারীয় ধাতুর (alkali metals) লবণের তুলনায় সজ্জাত ধাতুর (noble metal) লবণের গঠন-তাপ অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। উল্লিখিত পর্যায়গুলি বিশ্লেষণ করিলে বুঝা যায়, ( $b$ ) পর্যায়টি অর্থাৎ আলোচ্য ধাতুর ইলেকট্রন-গ্রাহিতার (electron affinity) পার্থক্যই ইহার মূল কারণ। উদাহরণ-রূপ, তড়িৎ-রাসায়নিক পর্যায় (electro-chemical or electromotive series) অনুসারে সোডিয়াম অপেক্ষা সিলভার সজ্জাততর বলিয়া লক্ষ্য করা যায় যে, সিলভারের ইলেকট্রন-গ্রাহিতার মান (173.7 কিলোক্যালরি) সোডিয়ামের অনুরূপ মান (119 কিলোক্যালরি) অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে এবং এই কারণেই সোডিয়াম লবণ অপেক্ষা সিলভার লবণের গঠন-তাপ অপেক্ষাকৃত কম হয়।

লবণের গঠন-তাপ,  $-\Delta H_f$

ঔপাত্তিক মৌলটির প্রতি গ্রাম-পরমাণুর জন্য কিলোক্যালোরি এককে প্রকাশিত

ধাতু	ক্লোরাইড	আয়োডাইড	ব্রোমাইড	ক্লোরাইড <i>aq.</i>
পটাসিয়াম	105	79	186	418
সোডিয়াম	98	70	199	407
ক্যালসিয়াম	104	64	152	354
অ্যালুমিনিয়াম	56	24	129	265
জিঙ্ক	49	25	85	160
সেত	43	20	52	84
হাইড্রোজেন	41	-6	66	83
কপার (আন্)	33	16	40	49
সিলভার	30	15	7	31
গোল্ড (ইক্)	10	2	—	—

গাণিতিক প্রশ্ন সমাধানে গঠন-এন্থ্যালপি ( $\Delta H_f$ ) বা গঠন-তাপের গুরুত্ব (Importance of Enthalpy of Formation or Heat of Formation in Solving Numerical Problems) :—ভাপরাসায়নিক গণনা  $\Delta H_f$ -এর ব্যবহারে খুবই সহজ হয়। ধরা যাক, আমাদের নীচের সমীকরণের স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ  $Q_p$  গণনা করিতে হইবে।



এই সমীকরণে গঠন তাপের ( $\Delta H_f$ )-এর মানগুলি বসাইলেই আমরা উত্তর

পাইব। পৃঃ ১৬৩-এর তালিকা অনুসারে  $\Delta H_f (= -Q_f)$ -এর মান এই সমীকরণে বসাইলে পাওয়া যাইবে :—

$$(-11.04) + (-35.34) = (-88.0) + Q_p$$

$$\therefore Q_p = +41.62 ; \therefore \Delta H = -Q_p = -41.62 \text{ ক্যালরি}$$

সুতরাং সূত্রটি হইল : যে কোন সমীকরণে  $\Delta H_f$  এর মান বসাইলে সমীকরণের সাম্যতা বজায় থাকে ; অবশ্য মোলের  $\Delta H_f = 0$  ধরিতে হইবে (eqn. 9.6) । এই সূত্রটির তাত্ত্বিক ব্যাখ্যা তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্র (অর্থাৎ শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র) হইতে পাওয়া অতি সহজ। যে কোন পদার্থের  $\Delta H_f$ -এর মান হইল তাহার সংঘটক মোলের অপেক্ষা অতিরিক্ত শক্তি, সুতরাং মোলের  $\Delta H_f = 0$  এবং যোগের  $\Delta H_f$ -এর মান যে কোন সমীকরণে বসান চলিতে পারে, ইহাতে সাম্যতার কোন প্রকার হানি হইবে না।

তাপ-রাসায়নিক বিবিধ গণনার এই অতি গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতিটি ছাত্র-ছাত্রীদের বিশেষভাবে আয়ত্ত্ব করা প্রয়োজন। নিম্নে এতদ্বিষয়ক আরও কয়েকটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

উদাহরণ 2. কার্বন ডাইসালফাইড, সালফার ও ক্যার্বনের লবন-তাপের মান যথাক্রমে 265,100, 71,080 ক্যালরি ও 94,300 ক্যালরি। কার্বন ডাইসালফাইডের গঠন-তাপ গণনা কর।



(ii) ও (iii) নং সমীকরণের হইতে বুঝা যায় যে,  $SO_2$  ও  $CO_2$ -এর  $\Delta H_f$  এর মান যথাক্রমে  $-71,080$  ও  $-94,300$  ক্যালরি। ধরা যাউক, কার্বন-ডাইসালফাইডের  $\Delta H_f$ -এর সংকেত হইল  $\Delta H_f(CS_2)$ । এখন (i) নং সমীকরণে গঠন-তাপধেয়েব এই মানসমূহ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

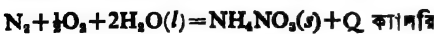
$$\Delta H_f(CS_2) + 0 = -94,300 + 2 \times (-71,080) + 265,100 \text{ ক্যালরি} ;$$

$$\text{অর্থাৎ } \Delta H_f(CS_2) = 28,640 \text{ ক্যালরি}$$

সুতরাং, গঠন-তাপ = -গঠন-তাপের =  $-\Delta H_f(CS_2) = -28,640$  ক্যালরি, অর্থাৎ কার্বন ডাইসালফাইড তাপ-শোষক পদার্থ।

উদাহরণ 3. ১০৭ পৃষ্ঠার তালিকায় প্রদত্ত তথ্যগুলির ভিত্তিতে বায়ু ও জল হইতে অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট সংশ্লেষণের কাল্পনিক বিক্রিয়ার কত তাপ উৎসৃত হইবে গণনা কর।

আলোচ্য সংশ্লেষণের সম্ভাব্য সমীকরণটি হইল :



এখন,  $\Delta H_f N_2 = 0$ ,  $\Delta H_f H_2O(l) = -68,317$  ক্যালরি এবং  $\Delta H_f NH_4NO_3(s) = -88,000$  ক্যালরি। উল্লিখিত সমীকরণে এই মানগুলি বসাইলে আমরা পাই :  $Q = -48,634$  ক্যালরি, অর্থাৎ বিক্রিয়াকালে 48,634 ক্যালরি তাপ শোষিত হইবে।

**দহন-তাপ (Heat of Combustion) :** 1 মোল পরিমাণ কোন পদার্থ অক্সিজেনের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে দহন করিলে যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয় তাহাকে পদার্থটির দহন-তাপ বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় :  $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 340,500$  ক্যালরি' সমীকরণটির অর্থ হইতেছে এই যে, এক মোল অ্যালকোহলকে যথেষ্ট পরিমাণ অক্সিজেনের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে দহন করিলে 3,40,500 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় এবং ইহাকেই অ্যালকোহলের দহন-তাপ বলে। কোন পদার্থের দহন-ক্রিয়া আবদ্ধ স্থানে (অর্থাৎ স্থির আরতনে), অথবা উন্মুক্ত স্থানে (অর্থাৎ স্থির চাপে) সংঘটিত করা যাইতে পারে। বাস্তব পরীক্ষাদির পক্ষে স্থির আরতনে দহন-ক্রিয়াই অধিকতর সুবিধাজনক, কিন্তু পরীক্ষার ফলাফল সাধারণতঃ উপযুক্ত গণনার পর স্থির চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে প্রকাশ করা হইয়া থাকে।

কোন যৌগের দহন-তাপ একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ধ্রুবক, কারণ ইহা বাস্তব পরীক্ষাদির সাহায্যে সরাসরি পাওয়া যায় এবং দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে উহার সাহায্যে জৈব রসায়নের বহু গুরুত্বপূর্ণ তাপীয় পরিবর্তন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নলিখিত তালিকার [  $25^\circ C$ , 1 বায়ুচাপ,  $H_2O(l)$  ]-এর একটি অতি পরিচিত জৈব যৌগের গঠন-তাপ 'কিলোক্যালরি/মোল এককে' প্রদত্ত হইয়াছে। কয়েকটি খাদ্যদ্রব্যের দহন-তাপের মানও কিলোক্যালরি/পাউন্ড একে দেওয়া হইয়াছে।

গ্লুকোজ ( $C_6H_{12}O_6$ )	212.8 কিলোক্যাল/মোল	প্রাইমারি অ্যালকোহল	480.5 কি. ক্যাল/মোল
ফ্রুকটোজ ( $C_6H_{12}O_6$ )	372.8 " "	সিকোন্ডারি অ্যালকোহল	638.6 " "
গ্লিসেরিন ( $C_3H_8O_3$ )	530.6 " "	প্রাইমারি	397.0 " "
উরোন ( $C_6H_{10}O_5$ )	687.9 " "	কেন সুগার (ইকুচিনি)	1349.6 " "
বলীন ( $C_8H_8$ )	337.3 " "	চাউল	1650 কি. ক্যাল/পাউন্ড
সিটিলিন ( $C_{18}H_{36}$ )	342.0 " "	তৈল ও চর্বি	3650 " "
বাইল অ্যালকোহল	173.6 " "	দহনীয় জ্বাল	1500 " "
মাইল অ্যালকোহল	326.7 " "	মাই	1000 " "

**দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির প্রয়োগ (Applications of Heat of combustion data) :** দহন-তাপ সংক্রান্ত তাপ-রাসায়নিক তথ্যাদি বিভিন্ন ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা যাইতে পারে ; উদ্যোগে কয়েকটি নিয়ে আলোচনা করা হইল :

- আলানীর ক্যালরি-মান (Calorific value of fuels)
- আহার্যের মান (Food value of diets)
- নিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা (Maximum flame-temperature)



(iv) গঠন-তাপ গণনা ( Calculation of heat of formation )

(v) বিক্রিয়া-তাপ গণনা ( Calculation of heat of reaction )

(i) জ্বালানী ও (ii) খাদ্যদ্রব্যের ক্যালরি-মান : দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে করলা, পেট্রোলিয়াম প্রভৃতি বিভিন্ন জ্বালানীর ক্যালরি-মান দ্বারা উহাদের উৎকর্ষতা যাচাই করা হয় এবং বিভিন্ন জ্বালানীর গুণাগুণ নির্ধারণে ইহা একটি গতানুগতিক পদ্ধতি হিসাবে প্রচলিত। জ্বালানীর ক্যালরি-মান সাধারণতঃ ক্যালরি এককের পরিবর্তে ব্রিটিশ তাপীয় এককে (B. T. U.) প্রকাশ করা হয় ( 1 ব্রিটিশ তাপীয় একক=1 পাউণ্ড জলের তাপমাত্রা 1°F বৃদ্ধি করিতে যে পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়, অর্থাৎ 252 ক্যালরি )।

খাদ ও পুষ্টি বিজ্ঞানে দহন-তাপ-সংক্রান্ত তথ্যাদির ব্যাপক ব্যবহার রহিয়াছে। জ্বন্ত খাদ্য দেহান্তরে দগ্ধ হয় এবং দহনকালে যে তাপশক্তি বিমুক্ত হয় তাহার দ্বারাই প্রাণিদেহের তাপমাত্রা ও মাংসপেশীর শক্তি বজায় থাকে। সাধারণ প্রাপ্ত-বয়স্ক মানুষের দিনে মোটামুটি 2000—3000 কিলোক্যালরি পরিমাণ শক্তি প্রয়োজন ; সুতরাং বিভিন্ন খাদ্যদ্রব্যের দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে একক-ভাবে কোন মানুষের, অথবা সমষ্টিগতভাবে কোন জাতির প্রয়োজনীয় খাদ্যদ্রব্যের পরিমাণ গণনা করা যাইতে পারে। অবশ্য সুখম আহার্য তালিকা নির্ধারণে ক্যালরিমান ছাড়া আরও অনেক বিষয় বিচার করা প্রয়োজন হয়, কিন্তু ভবিষ্যৎক আলোচনা এখানে অবান্তর। যাহাই হউক, ইহা উল্লেখযোগ্য যে, পাশ্চাত্য দেশ-গুলিতে মাথাপিছু গৃহীত দৈনন্দিন আহার্যের ক্যালরি-মান হইল প্রায় 3000 কিলোক্যালরি, আর ভারতবর্ষের ক্ষেত্রে অনুরূপ মান মাত্র 1600 কিলোক্যালরি। ইহাও লক্ষণীয় যে, চাউল, গম, প্রভৃতির তুলনায় তৈল ও চর্বি জাতীয় পদার্থের ক্যালরি-মান ( অর্থাৎ দহন-তাপ ) অনেক বেশী এবং এই জন্যই শীত-প্রধান অঞ্চলের অধিবাসীদের দেহ যথোচিত উষ্ণ রাখিতে এই শ্রেণীর খাদ্য অপেক্ষ কৃত অধিক পরিমাণে গ্রহণ করা প্রয়োজন হইয়া থাকে।

(iii) শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা ( Maximum flame temperature )

দহন-তাপ সংক্রান্ত তথ্যাদির একটি বিশিষ্ট প্রয়োগ হইল শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা নির্ধারণ। যে গ্যাসের দহন-ক্রিয়ার ফলে শিখার উৎপত্তি, তাহার দহন-তাপ এবং দহন-ক্রিয়ার উৎপন্ন পদার্থসমূহের আপেক্ষিক তাপ জানা থাকিলে শিখার প্রকৃত উত্তম দহন-তাপের সাহায্যে উৎপন্ন পদার্থসমূহের তাপমাত্রা সর্বাধিক কত বৃদ্ধি পাইতে পারে তাহা সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। উদাহরণরূপ বলা যায়, হাইড্রোজেনের দহনে উদ্ভূত দহন-তাপের সাহায্যে সম-আরতন জলীয় বাষ্পের ( দহন কার্ধে ব্যবহৃত বায়ুর নাইট্রোজেন অংশের সহিত মিশ্রিত অবস্থায় ) তাপমাত্রা

সর্বাধিক যতটা বৃদ্ধি করা যাইতে পারে, তাহাই হইবে হাইড্রোজেন-শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা।

উদাহরণ ৪.  $H_2O(g)$ -এর গঠন-তাপ 57,800 ক্যালরি এবং জলীয় বাষ্পের ঘোলায় আপেক্ষিক তাপের গড় মান 9.3 ক্যালরি হইলে আক্স-হাইড্রোজেন শিখার সর্বোচ্চ তাপমাত্রা মোটামুটি গণনা কর।

দহন-তাপের সাহায্যে এক ঘোল জলীয় বাষ্পের তাপমাত্রা কত বৃদ্ধি পাইবে তাহা গণনা করিতে হইবে। আমরা জানি, তাপমাত্রা-বৃদ্ধি = উদ্ভূত তাপ/(আপেক্ষিক তাপ  $\times$  আণবিক ওজন)। অতএব, এই ক্ষেত্রে তাপমাত্রা-বৃদ্ধি =  $57,800/9.3 = 6200^\circ C$ । অবশ্য বাস্তবক্ষেত্রে বিকীরণ-জনিত তাপ-হ্রাস, অসম্পূর্ণ দহন, তাপীয় বিরোধন, ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে শিখার একত্ব তাপমাত্রা ইহা অপেক্ষা অনেক কম হইয়া থাকে।

(iv) দহন-তাপের সাহায্যে বিক্রিয়া-তাপ গণনা : এই পদ্ধতির মূল নীতি হইতেছে, কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ সকল পদার্থের দহন-তাপের মান তাপ-রাসায়নিক সমীকরণে বসাইলেও সমীকরণের উভয় পার্শ্বের সমতা বজায় থাকে, গঠন-তাপের-এর ( $\Delta H_f$ ) ক্ষেত্রে ঠিক যেমনটি খাটে।  $A+B=C+D+Q$  ক্যালরি সমীকরণটিতে A, B, C ও D-এর দহন তাপ যদি যথাক্রমে a, b, c ও d হয়, তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\text{বিক্রিয়া-তাপ, } Q = (a+b) - (c+d) \dots \dots (9.7)$$

গাণিতিক প্রদ্বাদি সমাধানে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার অতি সহজ ও সুবিধাজনক ; সুতরাং ইহা বিশেষভাবে আরও করা প্রয়োজন।

উদাহরণ ৫. ইথেন, ইথিলীন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 370, 440 ক্যালরি, 333, 350 ক্যালরি ও 68,400 ক্যালরি। ইথিলীনের ইথেনে বিজারণকালে উদ্ভূত তাপ গণনা কর।



ইথিলীন, ইথেন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান উল্লিখিত সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

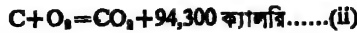
$$333, 350 + 68,400 = 370, 440 + Q \text{ ক্যালরি}$$

$$\text{অর্থাৎ } Q = 31,310 \text{ ক্যালরি}$$

এই পদ্ধতিটির ব্যবহারকালে প্রথমেই উহার নীতি ব্যাখ্যা করা প্রয়োজন। অত্যন্ত সাধারণ পদ্ধতিগুলি উল্লিখিত পদ্ধতিটির দ্বারা সবাসরি কার্যকরী ন. হইলেও অবশ্যই প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

(v) দহন-তাপের সাহায্যে গঠন-তাপ গণনা : গঠন-তাপ যেহেতু বিক্রিয়া-তাপের প্রকারভেদ মাত্র, অতএব দহন-তাপ সংক্রান্ত সমীকরণটির উপযুক্ত বীজগাণিতিক ব্যবহার দ্বারা গঠন-তাপের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে একটি উদাহরণ দ্বারা পদ্ধতিটি বুঝানো হইল :

উদাহরণ ৬. ইন্ধু শর্করা, হাইড্রোজেন ও কার্বনের দহন-তাপের মান বর্ণাক্রমে 1,243,00 ক্যালরি, 68,360 ক্যালরি ও 94,300 ক্যালরি। ইন্ধু-শর্করার গঠন-তাপ গণনা কর।



উপরোক্ত (ii) ও (iii) নং সমীকরণের সহিতে বুঝা যায় যে,  $CO_2$  ও  $H_2O$ -এর গঠন-তাপের ( $\Delta H_f$ )-এর মান বর্ণাক্রমে, -94,300 ক্যালরি ও -68,360 ক্যালরি।  $\Delta H_f$ -এর এই মানসমূহ (i) নং সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই,

$$\Delta H_f (\text{শর্করা}) + 0 = 12 \times (-94,300) - 11 \times (-68,360) - 1,243,000 \text{ ক্যালরি}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \Delta H_f \text{ শর্করা} = -640,560 \text{ ক্যালরি}$$

আমরা জানি, গঠন-তাপ =  $-\Delta H_f$ , সুতরাং, ইন্ধু-শর্করার গঠন-তাপের মান হইল 640,560 ক্যালরি।

✓ পরীক্ষার দ্বারা দহন-তাপ নিরূপণ (Experimental Determination of Heat of Combustion): দহন-তাপ নিরূপণ করিবার উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ বিজ্ঞানী বার্থেলোর বম্ব ক্যালরিমিটার (Berthelot's Bomb Calorimeter) যন্ত্র ব্যবহার করা হয়; ইহার একটি মোটামুটি নকসা 42 নং চিত্রে দেওয়া হইল। যন্ত্রটির মূল কার্যকরী অংশ হইল জ্ব-আকৃতির ঢাকনা বিশিষ্ট একটি সুদৃঢ় আধার V। ইম্পাত নির্মিত এই আধারটির ভিতরের অংশে গোলাব প্লাটিনামের তার

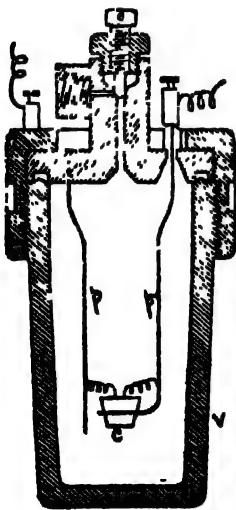


Fig. 42  
বম্ব ক্যালরিমিটার

এমন কোন বাতুর আন্তরণ দেওয়া থাকে যাহা জারিত হয় না। অপরিবাহী পদার্থ-পরিবেষ্টিত দুইটি প্লাটিনাম তার (P, P) ঢাকনার মধ্য দিয়া আধারটির ভিতরে প্রবেশ করানো থাকে এবং লোহার একটি সরু তারের কুণ্ডলী দ্বারা উহাদের পরস্পর যুক্ত করা হয়। ঢাকনাটিতে একটি ভাল্ব থাকে, বাহার সাহায্যে আধারটিতে প্রায় 25 বায়ুচাপে অক্সিজেন প্রবেশ করানো হয়। পরীক্ষণীয় পদার্থটির কোন নির্দিষ্ট ও জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ একটি প্লাটিনাম নির্মিত ক্যাপসুলে (c) লইয়া লোহার তার-কুণ্ডলীটি পদার্থটির সংস্পর্শে রাখা হয়। সমগ্র যন্ত্রটি একটি অলপূর্ণ ক্যালরিমিটারে নিমজ্জিত রাখা হয় এবং লোহার তারকুণ্ডলীর মাধ্যমে তড়িৎ প্রবাহ চালনা করিয়া পদার্থটির দহন-ক্রিয়া শুরু করা হয়। লোহার তারটি জ্বলিয়া উঠে এবং বিগলিত অবশেষটি ক্যাপসুলে রক্ষিত

পদার্থের সংস্পর্শে আসিয়া (পরীক্ষণীয় পদার্থটি তরল হইলে উহাকে পাতলা

কাচের দুই-যুগ-বদ্ধ নলে রাখা হয়) উহাকে প্রস্ফলিত করে এবং অতিরিক্ত অক্সিজেন পাইরা উহা সম্পূর্ণরূপে দহন হয়। ক্যালরিমিটারে রক্ষিত জলের তাপমাত্রার বৃদ্ধি লক্ষ্য করিয়া বম্ব-আকৃতির যন্ত্রটিকে উত্তৃত তাপের পরিমাণ প্রচলিত পদ্ধতিতে গণনা করা হয়। অতঃপর ইহা হইতে লোহার ভারের প্রস্ফলনে উত্তৃত তাপ বাদ দিলে পরীক্ষণীয় পদার্থটির দহন-তাপ পাওয়া যায়। এই পরীক্ষাকালে ক্যালরিমিটারে প্রচলিত সতর্কতাসমূহ অবশ্যই অবলম্বন করা একান্ত প্রয়োজন।

যে-সকল পদার্থের দহন-ক্রিয়া সুনির্দিষ্টভাবে সম্পূর্ণরূপে ঘটে তাহাদের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতিটি প্রযোজ্য। হ্যালোজেন-ঘটিত জৈব-যৌগসমূহের দহনে বিভিন্ন অবস্থার বিভিন্ন পদার্থ উৎপন্ন হয়; কাজেই উহাদের ক্ষেত্রে উল্লিখিত পদ্ধতিটি প্রযোজ্য নহে।

**অগ্ন্যাগ্ন প্রকার বিক্রিয়া-তাপ :** যে সকল বিক্রিয়া-তাপ এ পর্যন্ত আলোচনা করা হইয়াছে তদ্ব্যতীত আরও অনেক ধরণের বিক্রিয়া-তাপ লক্ষিত হয় ; যেমন— হাইড্রোজেন-সংযোজন-তাপ (heat of hydrogenation), বিয়োজন-তাপ (heat of dissociation), জল-সংযোজন-তাপ (heat of hydration), স্ফটিকীভবন-তাপ (heat of crystallisation), উর্ধ্বপাতন-তাপ (heat of sublimation) রূপান্তর-তাপ (heat of transition), ইত্যাদি। এই সকল তাপের নামকরণ হইতেই উহাদের অর্থ সহজেই বুঝা যায়। এই অধ্যায়ে আলোচিত বিভিন্ন সূত্রাদি এই ধরনের বিক্রিয়া-তাপের ক্ষেত্রেও সমভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

✓ **অভাস্বিক তাপ-রাসায়নিক গণনা, বন্ধন-শক্তি (Empirical Thermochemical Calculations, Bond Energy) :** অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, কোন একটি প্রয়োজনীয় বিক্রিয়া-তাপের মান জ্ঞাত তাপ-রাসায়নিক তথ্যাদির সাহায্যে প্রচলিত গণনার দ্বারা কোনক্রমেই পাওয়া যায় না। এই সকল ক্ষেত্রে অনুমানভিত্তিক বিভিন্ন পদ্ধতির আশ্রয় গ্রহণ করিতে হয়। জৈব-যৌগসমূহের ক্ষেত্রে এই ধরণের অনুমানভিত্তিক কয়েকটি সূত্র প্রচলিত আছে ; এই সূত্রগুলির প্রয়োগ-ক্ষেত্রে অবশ্য নিভাতই সীমাবদ্ধ, কিন্তু ইহারা যথেষ্ট সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, যে-কোন হাইড্রোকার্বনের দহন-তাপের মান প্রতিটি কার্বনের জন্য 105,920 ক্যালরি (অ্যারোমেটিক হাইড্রোকার্বনের ক্ষেত্রে 107,160 ক্যালরি) এবং প্রতি ছোড়া হাইড্রোজেনের জন্য 52,420 ক্যালরি (অ্যারোমেটিক যৌগের ক্ষেত্রে 51,780 ক্যালরি) সমস্তির সমান হইয়া থাকে। এই তথ্যটি থর্নটন সূত্র (Thornton's Rule) নামে পরিচিত। হাইড্রোকার্বনসমূহের ক্ষেত্রে এই

সুত্রটি যথেষ্ট সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইলেও অত্যন্ত যৌগের ক্ষেত্রে ইহা (এবং অনুরূপ অত্যন্ত সূত্র) আত প্রতিপন্ন হইরাছে।

বিজ্ঞানী পাউলিং (Pauling) এই প্রকার হাভুড়ে গণনা পদ্ধতির বদলে সাধারণ ও সার্বজনীন ভিত্তিতে এই সমস্যাটির আরও সম্ভাবজনক সমাধান নির্ধারণে সক্ষম হন। তিনি এই ধারণা প্রকাশ করেন যে, যে-কোন অণুর মোট শক্তি উহার বিভিন্ন রাসায়নিক বন্ধনসমূহের মোট শক্তির সমান হইরা থাকে। উদাহরণস্বরূপ, ইথিলীন অণুর শক্তি একটি  $C=C$  বন্ধন ও চারটি  $C-H$  বন্ধনের মোট শক্তির সমান। যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় কোন-কোন রাসায়নিক বন্ধন বিচ্ছিন্ন হয় এবং নূতন কোন বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে, এবং বিক্রিয়া তাপের মান এই বন্ধনসমূহের শক্তির বীজগাণিতিক সমষ্টির সমান হইরা থাকে। উদাহরণস্বরূপ,  $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$  বিক্রিয়াটিতে ছয়টি  $C-H$  বন্ধন-শক্তি, ও একটি  $C-C$  বন্ধন-শক্তির সমষ্টি হইতে চারটি  $C-H$  বন্ধন-শক্তি, একটি  $C=C$  বন্ধন-শক্তি ও একটি  $H-H$  বন্ধন-শক্তির সমষ্টি বিরোধ করিলে যে অন্তরকল পাওয়া যায় তাহাই এই বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মান হইবে। বন্ধন-শক্তির তালিকা হইতে উল্লিখিত বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মান গণনা করিলে পাওয়া যায় 29 কিলোক্যালরি এবং উহার পরীক্ষালব্ধ মান হইল 32.7 কিলোক্যালরি। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ বন্ধন-শক্তির মান এইরূপ :  $C-C=58.6$ ,  $H-H=103.4$ ,  $C-H=87.3$ ,  $C=C=100$ ,  $O-H=110.2$ ,  $C=O$  (অ্যালডিহাইড্)=149,  $C=O$  (কিটোন)=152, ইত্যাদি। যে-সকল অণুর গঠনে অনুনাদের (resonance) কোন ভূমিকা নাই তাহাদের ক্ষেত্রে বন্ধন-শক্তির ভিত্তিতে এইরূপ বিভিন্ন গণনার ফলাফল যথেষ্ট সম্ভাবজনক হইরা থাকে; অনুনাদিক অণুর (resonating molecules) ক্ষেত্রে গণনার ফলাফলকে অনুনাদ-শক্তি অনুযায়ী কিছুটা শুদ্ধীকরণ করা প্রয়োজন হয় (অনুনাদ বিষয়ে আলোচনার জন্য অক্সিবিংশতিতম অধ্যায় প্রদেয়)।

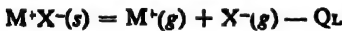
### দ্রবণের তাপ-রসায়ন

✓ **দ্রবণ তাপ (Heat of Solution)** ; এক গ্রাম-অণু (1 মোল) পরিমাণ কোন দ্রাব্য পদার্থকে যদি যথেষ্ট পরিমাণ কোন দ্রাবকে এমনভাবে দ্রবীভূত করা হয় তাহাতে আরও অধিক লঘুকরণে দ্রবণটির তাপের অবস্থার কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটে, তাহা হইলে সেই দ্রবণ প্রস্তুতিকালে যে তাপ উদ্ধৃত হয় তাহাকে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রবণ-তাপ ( $Q_{aq.}$  or  $-\Delta H_{aq.}$ ) বলে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, এক

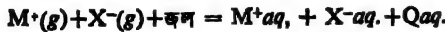
মোল হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড গ্যাসে 250 সি. সি. জল যুক্ত করিলে 16,500 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হয় ; আরও 250 সি. সি. জল যুক্ত করিলে 450 ক্যালরি তাপ বিমুক্ত হয় ; আরও 500 সি. সি. জল যোগ করিলে আরও 300 ক্যালরি এবং অভঃপর আরও 1 লিটার জল দিয়া দ্রবণটিকে লঘু করিলে আরও 150 ক্যালরি তাপ নির্গত হয় ; ইহার পরেও দ্রবণটিকে অধিকতর লঘু করিলে উহার তাপীয় অবস্থার আর বিশেষ কোন পরিবর্তন লক্ষিত হয় না। সুতরাং হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের দ্রবণ-তাপ হইল  $16,500 + 450 + 300 + 150 = 17,400$  ক্যালরি। এই দ্রবণ-তাপকে অনেক সময় মোট দ্রবণ-তাপ (Total Heat of Solution) বলা হয় ; পক্ষান্তরে, সীমিত ও সুনির্দিষ্ট পরিমাণ জলের ক্ষেত্রে উদ্ভূত দ্রবণ-তাপকে ঋণাত্মক দ্রবণ-তাপ (Integral Heat of Solution) বলা হয়।

যদিও অধিকাংশ পদার্থেরই দ্রবণ প্রস্তুতিকালে সাধারণতঃ তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে, কিন্তু অ্যামোনিয়াম লবণ, পটাশিয়াম লবণ, প্রভৃতি কোন কোন পদার্থকে জলে দ্রবীভূত করিবার সময় তাপ শোষিত হয় (অর্থাৎ দ্রবণ-তাপের মান ঋণাত্মক হয়), এবং কোন কোন ক্ষেত্রে তাপ শোষণের মাত্রা এত অধিক হইয়া থাকে যে, তাপমাত্রা জলের হিমাংকের প্রায় কাছাকাছি পৌঁছায়। গাঢ় HCl-এ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  দ্রবীভূত করিবার সময় এত অধিক তাপ শোষিত হয় যে, দ্রবণটির আধারের চারিদিকে বরফ জমে।

বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে, তাৎক্ষিক বিচারে কোন পদার্থের দ্রবণ-তাপের মান দুইটি বাণির যৌগগাণিতিক সমষ্টির সমান মনে করা যাইতে পারে, (i) তাপ-শোষক (endothermic) বিক্রিয়া, যেমন—কঠিন কাঠামোর বিভাজন (গঠন-কাঠামো শক্তি, Lattice energy,  $Q_L$ ) :



এবং (ii) তাপ-উৎপাদী (exothermic) বিক্রিয়া, যেমন—গ্যাসীয় আয়নগুলির জল-সংযোজন-তাপ (heat of hydration  $Q_{aq.}$ ) :



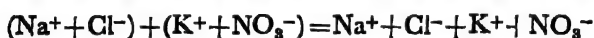
উল্লিখিত পর্বের দুইটির কোনটিতে তাপীয় ক্রিয়া অধিক, তাহাব উপর বোট কল'কল নির্ভর করে। এইজন্য লক্ষ্য করা যায়, যে-সকল লবণের গঠন কাঠামো শক্তির মান অধিক ( $Q_L > Q_{aq.}$ ) তাহাদের দ্রবীভূত করিবার সময় তাপ শোষিত হয় (অর্থাৎ দীপ্তনোৎপাদী ক্রিয়া)।

এতৎসম্পর্কে ল্য. শাতেলিয়ারের নীতির (Le Chatelier principle) প্রয়োগ) একটি বিশেষ অনুসিদ্ধান্ত উল্লেখ করা যাইতে পারে। প্রায়-সম্পূর্ণ দ্রবণে কোন লবণ দ্রবীভূত করিলে যদি তাপ উদ্ভূত হয় তাহা হইলে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সেই লবণের দ্রাব্যতা হ্রাস পাইবে ; পক্ষান্তরে বলা যায়, প্রায়-সম্পূর্ণ দ্রবণে লবণটির দ্রবণ-তাপ ঋণাত্মক হইলে তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এইরূপ লবণের দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাইবে। বস্তুতঃপক্ষে, ১৪ অধ্যায়ের 14.20 নং সূত্রকরণে সাম্য-

ক্রবকের (Equilibrium constant) পরিবর্তে জ্রাব্যতা ব্যবহার করিলে যে সমীকরণটি পাওয়া যায়, তাহার সাহায্যে কোন লবণের জ্রাব্যতার তাপমাত্রা-গুণাংক (Temperature coefficient of solubility) হইতে উহার দ্রবণ-তাপের মান, অথবা উহার বিপরীত বিষয় (vice versa) গণনা করা যাইতে পারে।

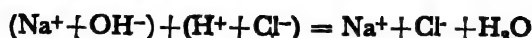
লবণ-জ্রবণের তাপীয় প্রশমন সূত্র (Law of Thermoneutrality of Salt Solution) : এই সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : দুইটি অজৈব লবণের লঘু দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে যদি কোনরূপ অধঃক্ষেপন কিংবা না ঘটে, তাহা হইলে মিশ্রণকালে কোন তাপীয় পরিবর্তন হয় না, অর্থাৎ তাপের শোষণ বা উদ্ভব কিছুই ঘটে না।

ভড়িং-বিশোধন তত্ত্বের ভিত্তিতে উল্লিখিত তথ্যের প্রকৃত কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। দুইটি লবণের (ধরা যাউক,  $\text{NaCl}$  ও  $\text{KNO}_3$ ) দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে কোনরূপ বিক্রিয়াই ঘটে না, এবং এই কারণেই কোনরূপ তাপীয়



পরিবর্তন লক্ষিত হয় না। যদি কোন পদার্থের অধঃক্ষেপন ঘটে, তাহা হইলে সেইক্ষেত্রে সাধারণতঃ তাপীয় পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায় এবং মিশ্রণ-তাপের (heat of mixing) মান অধঃক্ষিপ্ত পদার্থটির দ্রবণ-তাপের সমান, কিন্তু বিপরীত চিহ্নযুক্ত হইয়া থাকে।

প্রশমন-তাপ (Heat of Neutralisation) : পরীক্ষা-নিরীক্ষার কলে প্রশমন-তাপ সম্বন্ধে একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য আবিষ্কৃত হইয়াছে : যে-কোন তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন-তাপ (Heat of Neutralisation) সর্বদা মোটামুটিভাবে একটি ক্রবক রাশি হইয়া থাকে এবং তাহার মান হয় প্রায় 13,700 ক্যালরি। ইহার কারণ অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। আয়ন-তত্ত্বের সাহায্যে বুঝা যায়, তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমনকালে প্রকৃতপক্ষে যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে, তাহা হইল  $\text{H}^+$  ও  $\text{OH}^-$  আয়নের পারস্পরিক সংযোগে জলের উৎপত্তি। তথ্যটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



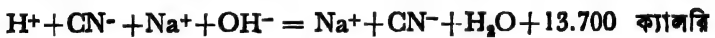
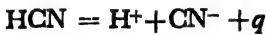
সুতরাং প্রশমন-তাপের পরীক্ষামূলক মান প্রকৃতপক্ষে  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপের মানের (13,700 ক্যালরি) সমান। কয়েকটি সাধারণ অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমন-তাপের মান নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইল।

অবশ্য অ্যাসিড ও ক্ষারের কোন একটি, অথবা দুইটিই যুগ্ম প্রকৃতির হইলে

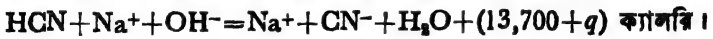
প্রশমন-তাপের মান 13,700 ক্যালরি হইবে না। ধরা যাউক, অতি মৃদু কোন

অ্যাসিড	কার	প্রশমন-তাপ
HCl	LiOH	13,700 ক্যালরি
HCl	NaOH	13,680 "
HCl	KOH	13,930 "
HNO <sub>3</sub>	NaOH	13,690 "
HCl	NH <sub>4</sub> OH	12,500 "
CH <sub>3</sub> COOH	NaOH	13,300 "
CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>4</sub> OH	11,900 "
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> S	NaOH	3,800 "
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> S	NH <sub>4</sub> OH	3,100 "
HCN	NaOH	2,900 "
HCN	NH <sub>4</sub> OH	1,300 "
HF	NaOH	16,400 "

অ্যাসিড, যেমন—হাইড্রোসালফোনিক অ্যাসিডের দ্রবণকে কঠিক সোডা দ্বারা প্রশমিত করা হইতেছে। এই বিক্রিয়ার মাত্র 2,900 ক্যালরি তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে। হাইড্রোসালফোনিক অ্যাসিড প্রায় পূর্ণাঙ্গুরিভাবে অবিস্তারিত অবস্থায় থাকে কাজেই এইক্ষেত্রে প্রশমন-ক্রিয়াটি দুইটি পর্যায়ে সম্পন্ন হয় বলিয়া মনে করা যাইতে পারে ; যেমন—HCN-এর তড়িৎ-বিয়োজন এবং অন্তঃপর উহার প্রশমন :



উপরোক্ত সমীকরণ দুইটিকে যোগ করিয়া আমরা পাই—



আয়নীভবন-তাপ ( heat of ionisation ),  $q$ -এর মান সাধারণতঃ ঋণাত্মক হয় বলিয়াই মৃদু অ্যাসিড ও কারের প্রশমন-তাপের মান তীব্র অ্যাসিড ও কারের ক্ষেত্রে মান (অর্থাৎ 13,700 ক্যালরি) অপেক্ষা কম হইয়া থাকে। সুতরাং স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এক মোল HCN-এর আয়নীভবনের জন্য 13,700—2,900 = 10,800 ক্যালরি তাপ প্রয়োজন হয়।

বিক্রিয়া-তাপের উপর পারিপার্শ্বিক অবস্থার প্রভাব

(Dependence of Heat of Reaction on External Conditions)

(ক) বাহ্যিক চাপের প্রভাব ( Influence of External Pressure )—

স্থির আয়তনে বিক্রিয়া-তাপ ( $Q_v$ ) এবং স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ( $Q_p$ ) এর সম্পর্ক ;



(i) তাপগতির প্রতিপাদন : তাপের (H)-এর সংজ্ঞা হইতে আমরা জানি ( পৃ: ১৩৮, Eqn. 8.7 )—

$$H = E + PV$$

কোন বিক্রিয়ার যদি বিকারকের তাপের (H)-এর যোগফল হয়  $H_1$ , এবং বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থগুলির তাপের যোগফল হয়  $H_2$  এবং আভ্যন্তরীণ শক্তি হয় যথাক্রমে  $E_1$  এবং  $E_2$  এবং বিক্রিয়াটি হির চাপে সংঘটিত হয়, তাহা হইলে উপরের সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যায় :—

$$H_2 = E_2 + PV_2 \text{ এবং } H_1 = E_1 + PV_1$$

যদি বিকারকের মধ্যে  $n_1$ -সংখ্যক গ্যাসীয় অণু থাকে এবং বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের মধ্যে  $n_2$ -সংখ্যক গ্যাসীয় অণু থাকে, তবে—

$$PV_2 = n_2 RT \text{ এবং } PV_1 = n_1 RT$$

$$\text{সুতরাং, } H_2 - H_1 = E_2 - E_1 + (n_2 - n_1) RT$$

যদি শেষ অবস্থা — প্রাথমিক অবস্থাকে  $\Delta$ -চিহ্ন দ্বারা সূচিত করা হয় তবে পাওয়া যাইবে—

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n) RT \quad \dots \quad (9.8)$$

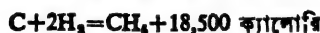
আমরা জানি :  $\Delta H = q_p = -Q_p$  (Eqn. 8.9 & 9.3)

এবং  $\Delta E = q_v = -Q_v$  (Eqn. 8.5 & 9.2)

$$\text{সুতরাং, } Q_p = Q_v - (\Delta n) RT \quad \dots \quad (9.9)$$

ইহাই হির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ও হির আরতনে বিক্রিয়া-তাপের মধ্যে সম্পর্ক।

উদাহরণ 7.  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার হির চাপে মিথেনের গঠন-তাপ হইল 18,500 ক্যালরি। হির আরতনে উহার গঠন-তাপের মান গণনা কর।



$$Q_p = 18,500 \text{ ক্যালরি, } R = 2 \text{ ক্যালরি, } T = 298^\circ\text{K} ;$$

$n_2$  = বিক্রিয়ালব্ধ গ্যাসীয় পদার্থের মোল সংখ্যা = 1 ;  $n_1 = 2$

$$\Delta n = \text{মোল-সংখ্যার মোট বৃদ্ধি} = n_2 - n_1 = 1 - 2 = -1 ;$$

এখন  $Q_p = Q_v - \Delta n RT$  সমীকরণে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$Q_v = 18,500 + (-1) \times 2 \times 298 = 17,904 \text{ ক্যালরি।}$$

(ii) গ্যাস-ধর্মীয় প্রতিপাদন—এই সমীকরণটি গ্যাসের সাধারণ ধর্ম আলোচনা দ্বারাও সহজে প্রমাণ করা যায়। ধরা যাক, কোন বিক্রিয়া হির আরতনে  $Q_v$  তাপ উৎসার করে এবং এই বিক্রিয়ার ফলে গ্যাসীয় অণুর সংখ্যা ( $\Delta n$ ) বৃদ্ধি পায়, সুতরাং চাপও বৃদ্ধি পায়। যদি এই অবস্থায় গ্যাসের উপর চাপ কমাইয়া পূর্বের চাপ  $P$  করা হয় তাহা হইলে সিস্টেমটির আরতন বৃদ্ধি পাইবে।

যদি এই আরম্ভন বৃত্তি  $\Delta V$  হয় তাহা হইলে সিস্টেমটি কার্য করিবে  $P \times \Delta V = (\Delta n)RT$ । এই কার্যে যে শক্তির প্রয়োজন হইবে তাহা যদি পূর্বের যে তাপ উৎপন্ন হইয়াছিল তাহা হইতে লওয়া যায়, তাহা হইলে মোট শক্তি পাওয়া যাইবে—

$$\text{মোট উৎপন্ন তাপ} = Q_p - (\Delta n)RT$$

কিন্তু যদি এই একই বিক্রিয়াটি একটি ধাপে অর্থাৎ স্থির চাপে করা হয়, তাহা হইলে,

$$\text{মোট উৎপন্ন তাপ} = Q_p$$

শক্তি সংরক্ষণ সূত্র অনুসারে এই দুইটি মোট উৎপন্ন তাপ সমান হইবে।

$$\therefore Q_p = Q_v - (\Delta n)RT \quad \dots \quad (9.9)$$

যুতরাং  $\Delta n$  যদি (+) হয় তবে  $Q_p > Q_v$ ;

$\Delta n$  যদি (—) হয় তবে  $Q_p < Q_v$ ; এবং

$\Delta n$  যদি শূন্য হয় তবে  $Q_p = Q_v$ ।

(খ) বিক্রিয়া-তাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাব: (Temperature Dependence of Heat of Reaction): বিভিন্ন তাপমাত্রার একই বিক্রিয়ার তাপীয় ক্রিয়া গণনা করা তাপ-রাসায়নিক নীতি প্রয়োগের অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ। ধরা যাউক,  $Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO$  বিক্রিয়াটি স্থির চাপে দুইটি বিভিন্ন তাপমাত্রার (যেমন,  $T_1$  ও  $T_2$ ) সম্পন্ন করা হইলে যথাক্রমে,  $Q_1$  ও  $Q_2$  তাপ উৎপন্ন হয়। এখন, নিম্নতর  $T_1$  তাপমাত্রার লেড ও অক্সিজেন লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করিয়া উচ্চতর  $T_2$  তাপমাত্রায় লেড অক্সাইড পাওয়া যাইতে পারে দুইভাবে। প্রথমতঃ,  $T_1$  তাপমাত্রার লেড ও অক্সিজেনের মধ্যে বিক্রিয়া ঘটাইয়া ঐ একই তাপমাত্রায়  $PbO$  উৎপন্ন করিয়া অতঃপর এই  $PbO$ -কে  $T_2$  তাপমাত্রা অবধি উত্তপ্ত করা যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে উৎপন্ন তাপের মোট পরিমাণ হইল  $Q_1 - C_p(T_2 - T_1)$ ; এখানে  $C_p^*$  হইল লিথার্জের মোলার তাপের গড় মান, এবং লিথার্জকে  $T_1$  হইতে  $T_2$  তাপমাত্রার উত্তপ্ত করিতে  $C_p^*(T_2 - T_1)$  পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হয়।

অপরপক্ষে,  $Pb$  ও  $\frac{1}{2}O_2$ -এর মিশ্রণকে প্রথমেই  $T_2$  তাপমাত্রা অবধি উত্তপ্ত করিয়া লইয়া অতঃপর উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটাইয়া এই উচ্চতর তাপমাত্রা  $T_2$ -তে লিথার্জ পাওয়া যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে উৎপন্ন তাপের মোট পরিমাণ হইবে:—

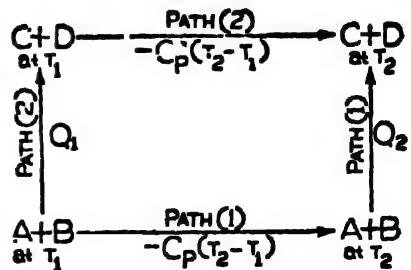


Fig 43—কির্কক সমীকরণের চিত্রাঙ্কিত রূপ।

$Q_2 - C_p (T_2 - T_1)$  ; এখানে  $C_p$  হইল বিকারকসমূহ, অর্থাৎ  $(Pb + \frac{1}{2}O_2)$ -এর মোট মোলার তাপ।

এখন, উল্লিখিত উভয় ক্ষেত্রেই যেহেতু প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা অভিন্ন অতএব শক্তি-সংরক্ষণ সূত্র বা হেস-সূত্র অনুযায়ী বুঝা যায় যে, উভয় ক্ষেত্রের তাপীয় পরিবর্তন সমান হইবে। সুতরাং ;

$$Q_2 - C_p (T_2 - T_1) = Q_1 - C_p^* (T_2 - T_1)$$

$$\text{অর্থাৎ, } Q_2 - Q_1 = (C_p - C_p^*) (T_2 - T_1) = -\Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (9.10)$$

উল্লিখিত সমীকরণে সিস্টেমের মোলার তাপ বৃত্তিকে  $\Delta C_p$  দ্বারা সূচিত করা হইয়াছে।

এই সমীকরণটিকে কির্শফ সমীকরণ (Kirchoff Equation) বলা হয়।

কির্শফ সমীকরণ প্রতিপাদনের বিকল্প পদ্ধতি (Alternative Derivation of Kirchoff Equation) : আপেক্ষিক তাপের তাপগতীয় সংজ্ঞা হইতে পূর্বোক্ত সমীকরণটি অতি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। আমরা জানি, (পৃষ্ঠা ১৪৩) :

$$C_p = \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_P \therefore \Delta C_p = \Delta \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P$$

ইহা লক্ষণীয় যে,  $\Delta \partial H = \partial \Delta H$  ; কারণ, ক্যালকুলাসের একটি সুপরিচিত উপপাদ্য হইতে জানা যায়, অন্তরকলন যে পর্যায়ক্রমেই করা যাউক না কেন, ফলাফল একই হইয়া থাকে।

$$\therefore \text{হির চাপে, } d\Delta H = \Delta C_p dT$$

উভয় পক্ষকে সুনির্দিষ্ট সীমার মধ্যে সমাকলিত (integrated) করিলে এবং  $\Delta C_p$ -কে তাপমাত্রা নিরপেক্ষ ধরিয়া লইলে আমরা পাই :

$$(\Delta H)_2 - (\Delta H)_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \dots \quad (9.11)$$

ইহাই কির্শফ সমীকরণ। যেহেতু হির চাপে  $\Delta H$  বিক্রিয়া-তাপের ঋণাত্মক মানের সমান হইয়া থাকে, অতএব  $\Delta H = -Q_p$  লিখিলে এই সমীকরণটি পূর্বোল্লিখিত 9.10 নং সমীকরণের সহিত অভিন্ন হয়।

উদাহরণ 8. হির চাপে  $100^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল 538 ক্যালরি/গ্রাম। জল ও জলীয় বাষ্পের  $C_p$ -এর গড় মান যথাক্রমে 1 ক্যালরি/গ্রাম এবং 8.1 ক্যালরি/মোল হইলে  $150^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে বিক্রিয়াটিকে মোটামুটিভাবে লেখা যাইতে পারে : জল = জলীয় বাষ্প। এতি গ্রামের জন্য,  $(\Delta H)_{100} = -1$ ,  $(\Delta H)_{100} = 538$ , জলের  $c_p = 1$ , জলীয় বাষ্পের  $c_p = 8.1/18$ ,  $\Delta c_p =$

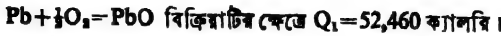
$0.45 - 1 = -0.55$  এবং  $T_2 - T_1 = 150 - 100 = 50$ । ১.১১ নং সমীকরণে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইয়া আমরা পাই :

$$(\Delta H)_{150} - 538 = -0.55 \times 50$$

$$\text{অর্থাৎ } (\Delta H)_{150} = 510.5 \text{ ক্যালরি/গ্রাম}$$

অর্থাৎ,  $150^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল  $510.5$  ক্যালরি/গ্রাম।

উদাহরণ ৯.  $18^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{PbO}$ -এর গঠন-তাপ হইল  $52,460$  ক্যালরি। লেড, অক্সিজেন ও লিথার্জের গড় আপেক্ষিক তাপ যথাক্রমে  $0.032$ ,  $0.215$  ও  $0.052$  হইলে  $300^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{PbO}$ -এর গঠন-তাপ গণনা কর।



$$Cp^* = \text{লিথার্জের মোলাব তাপ} = \text{আণবিক ওজন} \times \text{আপেক্ষিক তাপ} = 223 \times 0.052 = 11.6$$

$$Cp = \text{Pb-এর পাবমাণবিক ওজন} \times \text{আপেক্ষিক তাপ} + \frac{1}{2}(\text{অক্সিজেনের আণবিক ওজন}) \times \text{আপেক্ষিক তাপ} = 207 \times 0.032 + 16 \times 0.215 = 10.06$$

$$\therefore \Delta Cp = Cp^* - Cp = 11.6 - 10.06 = 1.54$$

$Q_2 - Q_1 = -\Delta Cp (T_2 - T_1)$  সমীকরণটিতে উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :  $Q_2 = 52,460 - 1.54 (300 - 18) = 52,026$  ক্যালরি।

রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা ও বিক্রিয়া-তাপ (যৌগের স্থায়িত্ব) [Chemical Affinity and Heat of Reaction (Stability of Compounds)] : লক্ষ্য করা যার যে, অভিমাত্রায় তাপ-উৎসারী বিক্রিয়াসমূহ যথেষ্ট দ্রুততার সহিত অনারাসে সংঘটিত হইয়া থাকে এবং উৎপন্ন পদার্থসমূহ বিশেষ স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। এই কারণে বিজ্ঞানী বার্থেলো (Berthelot) ও টমসন (Thomsen) অনুমান করেন যে, বিক্রিয়া-তাপকে রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে; অর্থাৎ কোন যৌগের গঠনকালে যত অধিক পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হইবে, উহার সংগঠক পরমাণুসমূহের পারস্পরিক সংযোগ প্রবণতা তত অধিক হইবে, অর্থাৎ যৌগটির স্থায়িত্বও তত বৃদ্ধি পাইবে।

উল্লিখিত ধারণাটির অসম্পূর্ণতা দুইটি অতি সহজ যুক্তির সাহায্যে বুঝা যাইতে পারে। প্রথমতঃ, যে-সকল তাপ-শোষক পদার্থ স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট, তাহাদের গঠন-প্রণালী এই নীতির সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যার না, এবং দ্বিতীয়তঃ, অধিকাংশ রাসায়নিক বিক্রিয়াই যে উভয়মুখী, অর্থাৎ উভয় দিকেই অগ্রসর হইতে পারে, এই বাস্তব তথ্যটি উল্লিখিত ধারণার অন্তর্ভুক্ত করা হয় নাই। বস্তুতঃপক্ষে, কোন যৌগের গঠন-তাপকে কোন বিচারেই উহার স্থায়িত্বের পরিমাপ হিসাবে গণ্য করা যার না; যদিও অধিকাংশ ক্ষেত্রেই উভয়ের একটি মোটামুটি সম্পর্ক লক্ষিত হইয়া থাকে।

যদিও গত শতাব্দীর তাপরাসায়নবিদগণের সংযোগ-প্রবণতা পরিমাপ করিবার চেষ্টা উপরোক্ত ভাবেই বার্ষিকতার পর্যবসিত হইয়াছিল, আধুনিক তাপগতি বিজ্ঞান এই সমস্যার সন্তোষজনক সমাধানে সম্পূর্ণ সফল হইয়াছে। ইহা নিঃসন্দেহে প্রমাণিত হইয়াছে যে, কোন বিক্রিয়ার গিব্‌স মুক্ত শক্তি পরিবর্তনের মানই  $(-\Delta G)$  তাহার সংযোগ প্রবণতার পরিমাপ। এবিষয়ে ২০০ পৃষ্ঠে বিশদ আলোচনা করা হইয়াছে।

মহাশূন্য ভ্রমণ ও গঠন-তাপ (Space Travel and Heat of Formation): উপরোক্ত আলোচনামতে সিদ্ধান্তীয় অসুস্থই লক্ষ্য করিয়াছে যে, কোন যৌগের বিরোধন-কালে সাধারণতঃ তাপ শোষিত হইয়া থাকে। পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে মহাকাশযানের পুনঃপ্রবেশ ঘটিলে সমস্তা-সমাধানে এই উৎপত্তি পার্থক্যে প্রয়োগ করা হইয়াছে।

মহাকাশযান পৃথিবীতে প্রত্যাবর্তনকালে পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলের সহিত উহার ঘর্ষণের ফলে প্রচণ্ড তাপ উৎপন্ন হয়, যদিও বায়ুমণ্ডল সেখানে অত্যন্ত পাতলা। এই তাপ যেভাবেই হউক দূরীভূত না করিলে মহাকাশযানের নভোচালকের জীবন বিপন্ন হইয়া উঠে। এই উদ্দেশ্যে মহাকাশযানের বহির্গত্রে স্ফটিকজাতীয় কোন পদার্থের প্রতিরোধক আস্তরণ দেওয়া হয়। মহাকাশযানের পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে পুনঃপ্রবেশকালে যে তাপ উৎপন্ন হয় তাহার প্রভাবে ঐ প্রতিরোধক আস্তরণের স্ফটিকের পৃষ্ঠলিপি অণুগুলি ক্ষুদ্রতর অণু ও পরমাণুতে বিয়োজিত হইয়া যায় এবং উহা তাপ-শোষক বিক্রিয়া বলিয়া পুনঃপ্রবেশকালীন ঘর্ষণজাত তাপকে এমনভাবে প্রশমিত করে বাহ্যতে মহাকাশযানের তাপমাত্রা বিপদনোহা অতিক্রম করিতে পারে না। ইহা লক্ষ্য করা বাইতে পারে যে, বহির্মাক্ষ হইতে কোন বস্তুর বায়ুমণ্ডলে প্রবেশকালে এত অত্যধিক পরিমাণ তাপ উৎপন্ন হইয়া থাকে যে, অনুক্ষণ অবস্থার উচ্চ ও গতনষ্টল তারকাসমূহ মাধ্যাকর্ষণের চানে পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে প্রবেশ করিবারাত্র অগ্নি ভস্মে পরিণত হয়।

তাপ রাসায়নিক সংখ্যাগত গণনা (Numerical Calculations): সমস্ত প্রকার তাপরাসায়নিক গণনা নিম্নলিখিত তিনটি পদ্ধতির যে কোন একটি পদ্ধতি (কিবা দুইটি পদ্ধতি একসঙ্গে) দ্বারা করা হয়।

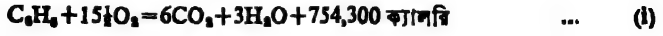
(১) বীজগাণিতিক পদ্ধতি—সাধারণ বীজগাণিতিক সমীকরণের দ্বারা তাপরাসায়নিক সমীকরণগুলিকে যোগ, বিয়োগ, পার্থক্য-পরিবর্তন, অপনয়ন, ইত্যাদি দ্বারা ইঙ্গিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সমীকরণে পরিণত করিতে হইবে। [উদাহরণ 1 ও 11 প্রকৃষ্ট]

(২) গঠন তাপধর্ম পদ্ধতি—গঠন-এনথ্যাল্পি বা গঠন-তাপধর্ম-এর মান  $(\Delta H_f)$  তাপরাসায়নিক সমীকরণে বসাইলেই বিক্রিয়া তাপ পাওয়া যাইবে। মনে রাখিতে হইবে যে,  $\Delta H_f = -$  গঠন তাপ এবং যৌগের গঠন তাপ শূন্য (0) ধরিতে হইবে। [উদাহরণ 2, 3, 6 ও 10 প্রকৃষ্ট]

(৩) দহন-তাপ পদ্ধতি— $\Delta H_c$ -এর দ্বারা দহনতাপও যে-কোন তাপ-

রাসায়নিক সমীকরণে বসাইলে সমস্ত ঠিক থাকে ও অনেক সময়ে এই পদ্ধতিতে গণনা করিলে খুব সুবিধা হয়। [উদাহরণ ৫ ও ৬ প্রদৃষ্টব্য]

উদাহরণ ১০. বেঞ্জিন, কার্বন ও হাইড্রোজেনের দহন-তাপের মান যথাক্রমে ৭৫৪,৩০০ ক্যালরি, ৭৪,৩৮০ ক্যালরি এবং ৬৮,৩৮০ ক্যালরি। বেঞ্জিনের গঠন-তাপ গণনা কর।



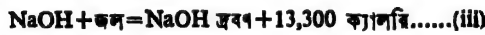
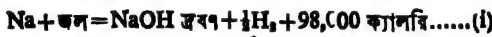
উল্লিখিত (ii) ও (iii) নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায়,  $CO_2$  ও  $H_2O$ -এর  $\Delta H_f$ -এর মান যথাক্রমে -৭৪,৩৮০ ও -৬৮,৩৮০ ক্যালরি। (i) নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে এবং বেঞ্জিনের গঠন-তাপকে  $\Delta H_f$  বেঞ্জিন লিখিলে আমরা পাই।

$$\Delta H_f \text{ বেঞ্জিন} + 0 = 6 \times (-94,380) + 3 \times (-68,380) + 754,300 \text{ ক্যালরি}$$

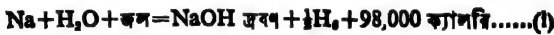
$$\text{অর্থাৎ, } \Delta H_f \text{ বেঞ্জিন} = 17,120 \text{ ক্যালরি।}$$

$$\text{দুতরাং বেঞ্জিনের গঠন-তাপ} = -\Delta H_f \text{ বেঞ্জিন} = 17,120 \text{ ক্যালরি।}$$

উদাহরণ ১১. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে কল্টিক সোডার গঠন-তাপ গণনা কর :

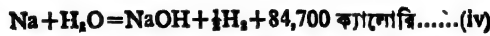


প্রদত্ত (i) নং সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে :



কারণ, সোডিয়াম প্রথমে এক অণু জলের সহিত বিক্রিয়া করে এবং উৎপন্ন সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড অন্তঃপর অতিরিক্ত জলে দ্রবীভূত হইয়া দ্রবণ গঠন করে।

(i) ও (iii) নং সমীকরণদ্বয় হইতে  $NaOH$  দ্রবণ অপনয়ন করিয়া অবশিষ্ট পদসমূহকে ভিন্নভাবে পাড়াইয়া আমরা পাই।



এখন, (iv) নং সমীকরণ হইতে (ii) নং সমীকরণ বিয়োগ করিলে এবং পদসমূহকে ভিন্নভাবে পাড়াইলে আমরা পাই :



দুতরাং,  $NaOH$ -এর গঠন-তাপের মান হইল ১৫৩,০৮০ ক্যালরি।

### প্রশ্নমালা

১. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর : (ক) দ্রবণ-তাপ, (খ) গঠন-তাপ, (গ) লঘুকরণ-তাপ, (ঘ) প্রদমন-তাপ, (ঙ) গঠন-কাঠামো-নিহিত শক্তি, (চ) হাইড্রোজেন পরমাণুর গঠন-তাপ।

২. দহন-তাপের সংজ্ঞা লিখ এবং যে যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষার দ্বারা ইহার মান

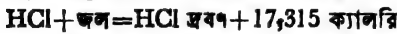
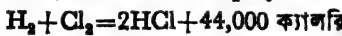
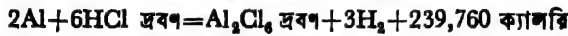
নিরূপণ করা হয় তাহার বর্ণনা দাও। কোনটির মান অধিক ও কেন—(i) তরল সালফারের দ্রবন-তাপ, অথবা সালফার বাষ্পের? (ii) হীরকের দহন-তাপ, অথবা গ্রাফাইটের?

৩. হেস্ সূত্রটি বিবৃত কর এবং যে-সকল ক্ষেত্রে সরাসরি পরীক্ষার দ্বারা গঠন-তাপের মান নিরূপণ করা যায় না, সেই সকল ক্ষেত্রে এই সূত্রের সাহায্যে কিরূপে উহার মান পাওয়া যাইতে পারে তাহা আলোচনা কর। অ্যাসিটিলিন ও হাইড্রোজেন পারক্সাইডের ক্ষেত্রে উল্লিখিত গণনা-পদ্ধতি বর্ণনা কর।

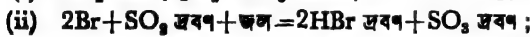
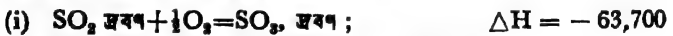
৪. তাপ-উৎপাদী ও তাপ-শোষক বিক্রিয়া ব্যাখ্যা কর। কোন বিক্রিয়ার তাপরাসায়নিক প্রকৃতি ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থের স্থায়িত্বের পারস্পরিক সম্পর্ক থাকা সম্ভব কি?

17°C তাপমাত্রার স্থির চাপে কার্বন ও কার্বন মনোক্সাইডের দহন-তাপের মান যথাক্রমে 96,960 ক্যালরি ও 67,970 ক্যালরি। স্থির আয়তনে কার্বন মনোক্সাইডের গঠন-তাপ গণনা কর। [29,280 ক্যালরি]

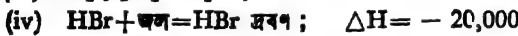
৫. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে অনার্দ্র  $\text{AlCl}_3$ -এর গঠন-তাপ গণনা কর:



৬. সংগঠক মৌলসমূহ হইতে হাইড্রোজেনিক অ্যাসিড গঠনের এন্থ্যালপি নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে গণনা কর:



$$\Delta H = -54,000$$



$$[\Delta H = -9,350 \text{ ক্যালরি}]$$

৭. ইথাইল অ্যালকোহল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের দহন-তাপ যথাক্রমে 3,25,100 ক্যালরি ও 2,09,500 ক্যালরি। নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটিতে উদ্ভূত তাপ গণনা কর:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  [1,15,600 ক্যালরি]

৮. লব্ধ দ্রবণে ভীষ্ম করার দ্বারা ভীষ্ম অ্যাসিডের প্রথম-তাপ মোটামুটিভাবে প্রবল হইয়া থাকে। ইহার কারণ কি? যুহ অ্যাসিড ও ক্লোরের ক্ষেত্রে ইহার মান ভিন্ন হয় কেন?

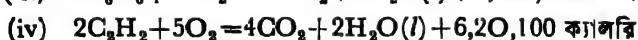
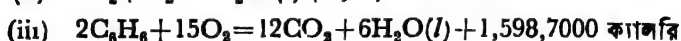
৯. অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের ডিফি-বিয়েজেন-তাপ নিরূপণ করা যায় কিভাবে তাহা আলোচনা কর। ইহার আয়নীয় বিভাজন যাত্রা দৃঢ় মনে করা যাইতে পারে।

১০. মিথেনের দহন-তাপের মান 2,10,800 ক্যালরি।  $\text{CO}$  ও  $\text{H}_2\text{O}(l)$ -এর গঠন তাপের মান যথাক্রমে 91,300 ক্যালরি ও 68,300 ক্যালরি। মিথেনের গঠন-তাপ গণনা কর। [17,100 ক্যালরি]

11. প্রাকৃতিক ক্যালসিয়াম কার্বনেট ক্যালসাইট ও অ্যারাগোনাইট রূপে পাওয়া যায়। উহাদের পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়া অভ্যন্তরীণতঃ স্বয়ংক্রিয় বলিয়া রূপান্তর-তাপ পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় না; এই ক্ষেত্রে রূপান্তর-তাপ নিরূপণ করা যায় কিভাবে, তাহা আলোচনা কর।

12. স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপমাত্রার পারস্পরিক সম্পর্ক কি?  $200^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় স্থির আয়তনে কার্বন, কার্বন মনক্সাইড, হাইড্রোজেন ও মিথাইল অ্যালকোহলের (I) দহন-তাপের মান যথাক্রমে 97,000 ক্যালরি, 67,700 ক্যালরি, 68,400 ক্যালরি ও 170,600 ক্যালরি। স্থির চাপে উল্লিখিত পদার্থগুলির দহন-তাপ গণনা কর। [ 97,000; 68,173; 68,873; 169,191 ]

13.  $17^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও স্থির আয়তন অবস্থায় প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে (ক) স্থির আয়তনে ও (খ) স্থির চাপে অ্যাসিটিলিনের বেজিনে রূপান্তর কালে উদ্ভূত তাপ গণনা কর :



[ আভাস : 9.9 নং সমীকরণটি ব্যবহার কর ]  $\left[ \begin{array}{l} Q_v = 1,30,800 \text{ ক্যালরি} \\ Q_p = 1,31,960 \text{ ক্যালরি} \end{array} \right]$

14. পৃথিবীর বায়ুমণ্ডলে পুনঃপ্রবেশকালে মহাকাশযানের প্রক্ষলিত হইবার সম্ভাবনা রাসায়নিক বন্ধন বিভাজনের তাপ-শোষক প্রকৃতি দ্বারা কিভাবে দূরীভূত করা হইয়াছে তাহা আলোচনা কর।

15.  $18^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  বিক্রিয়া-তাপের মান হইল 57,600 ক্যালরি।  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  এবং  $\text{CO}_2$ -এর গড় মোলার তাপের মান যথাক্রমে 6.55, 6.5 ও 10.5 হইলে  $1000^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কার্বন-মনক্সাইডের দহন-তাপ গণনা কর। [ 56,913 ক্যালরি ]

16.  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 গ্রাম জলকে জলীয় বাষ্পে পরিণত করিতে 539 ক্যালরি তাপ প্রয়োজন হয়। প্রতি মোল জলীয় বাষ্পের ও প্রতি গ্রাম জলের  $C_p$ -এর মান যথাক্রমে 8 ও 1 ধরিয়া লইয়া  $50^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা কর। [ 566.8 ক্যালরি / গ্রাম ]

17.  $\text{CS}_2(l)$ -এর গঠন-তাপ 22,000 ক্যালরি। কঠিন কার্বন ও কঠিন সালফারের পরমাণুতে পরিণতকরণ-তাপ (heat of atomisation) যথাক্রমে -125 ও -66 কিলোক্যালরি এবং  $\text{CS}_2$ -এর বাষ্পীভবনের মোলার তাপ 6.4 কিলোক্যালরি হইলে  $\text{C}-\text{S}$  বন্ধনের বন্ধন-শক্তি গণনা কর। [ 136.3 Kcal ]

18. দ্রবণ-তাপের সংজ্ঞা লিখ এবং লবণের ক্ষেত্রে গঠন-কাঠামো-নিহিত শক্তি ও আয়নের জল-সংযোজন তাপ—এই দুই শক্তির সহিত দ্রবণ-তাপের পারস্পরিক সম্পর্ক আলোচনা কর।



## দশম অধ্যায়

### তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র

#### ( The Second Law of Thermodynamics )

সূচনা ( Introduction ) : প্রথম সূত্রটি ( অষ্টম অধ্যায় ) তাপ ও যান্ত্রিক কার্যের পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করে, কিন্তু উহাদের পারস্পরিক রূপান্তরের উপর কোনরূপ শর্ত আরোপ করে না। অন্তর্ভাবে বলা যায়, কোন পারিপার্শ্বিক অবস্থার ও কত মাত্রায় শক্তির একটি রূপ অপর রূপে পরিবর্তিত হইতে পারে সেই সম্পর্কে প্রথম সূত্রটি হইতে কোনরূপ আভাস পাওয়া যায় না। অবশ্য, আমাদের সাধারণ অভিজ্ঞতা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, তাপের নিজস্ব প্রকৃতিতেই এমন কিছু সীমাবদ্ধতা অন্তর্নিহিত আছে যাহার ফলে উহাকে সম্পূর্ণ মাত্রায় যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত করা যায় না। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, উত্তপ্ত বস্তু হইতে শীতল বস্তুতে তাপ প্রবাহিত হয়। প্রথম সূত্রটি হইতে জানা যায়, উত্তপ্ত বস্তু কর্তৃক বর্জিত তাপ শীতল বস্তুটি কর্তৃক গৃহীত তাপের সমান হইতে হইবে, কিন্তু প্রথম সূত্রটি হইতে এই বিষয়ে কিছুমাত্র আভাস পাওয়া যায় না যে, তাপ উত্তপ্ত বস্তু হইতে শীতল বস্তুটিতে স্বতঃস্ফূর্তভাবে প্রবাহিত হইয়া থাকে, তাপপ্রবাহের গতি ইহার বিপরীতমুখী হওয়া সম্ভব নহে। আর একটি উদাহরণ এখানে আলোচনা করা যাইতে পারে। কোন আদর্শ গ্যাসকে সমতাপীয়ভাবে প্রসারিত করিলে উহা পারিপার্শ্বিক হইতে তাপ শোষণ করে এবং এই তাপকে পুরাপুরিভাবে কার্যে রূপান্তরিত করে। এখন, এই গ্যাসটিকে যদি উহার প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া লওয়া হয় এবং ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে যদি কোনরূপ মোট পরিবর্তন না ঘটে তাহা হইলে উল্লিখিত প্রক্রিয়াটি ইচ্ছানুযায়ী যত বার বার পুনরাবৃত্ত করিয়া পারিপার্শ্বিকের তাপের বিনিময়ে অসীম অক্ষরত পরিমাণ যান্ত্রিক কার্য পাওয়া যাইতে পারে। তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্রটির বিচারে উল্লিখিত পদ্ধতিটি অসম্ভব বলিয়া মনে করা যাইতে পারে না; কারণ এই ক্ষেত্রে শক্তি সৃষ্টি করা হইতেছে না, কেবল পারিপার্শ্বিক হইতে তাপ শোষণ করিয়া উহাকে পুরাপুরিভাবে যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত করা হইতেছে মাত্র। কিন্তু সাধারণ অভিজ্ঞতা হইতে আমরা জানি, ইহা অসম্ভব। সুতরাং, প্রথম সূত্রটি ব্যতীত অপর কোন একটি সূত্রের অস্তিত্ব নিশ্চয়ই আছে, যাহার দ্বারা তাপ প্রবাহের দিক এবং উহার কার্যে রূপান্তরের মাত্রা স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। এই সূত্রটিই তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র।

**দ্বিতীয় সূত্রের বর্ণনা (Statement of the Second Law) :** দ্বিতীয় সূত্রটিকে এভাবে বহু বিভিন্ন রূপে প্রকাশ করা হইয়াছে ; বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়াস (Clausius) ইহাকে এইভাবে প্রকাশ করিয়াছেন : কোনরূপ বাহ্যিক সহায়তা ব্যতীত কোন স্বল্পংক্রিয় যন্ত্রের পক্ষেই নিম্নতর হইতে উচ্চতর তাপ-মাত্রায় তাপ চালিত করা সম্পূর্ণ অসম্ভব। দ্বিতীয় সূত্রটিকে আরও অনেক-ভাবে প্রকাশ করা হইয়াছে, যদিও উহাদের সকলেরই মূলগত অর্থ পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন ; উল্লেখ্য বিজ্ঞানী প্ল্যাংক (Planck) কর্তৃক প্রদত্ত বিবৃতিটি বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য, কারণ ইহা অত্যন্ত সহজ ও স্পষ্ট। তাঁহার বিবৃতিটি এইরূপ : পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটাইয়া কোন বস্তুকে শীতল করা এবং সেই নির্গত তাপ দ্বারা সমপরিমাণ যান্ত্রিক কার্য করা (স্বাধা, ওজন উত্তোলন করা) সম্পূর্ণ অসম্ভব।

অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এমন কোন যন্ত্র কোনভাবেই তৈয়ারী করা সম্ভব নহে যাহার দ্বারা নিম্নতর হইতে উচ্চতর তাপমাত্রার তাপ চালিত করা, অথবা কোন বস্তুকে শীতল করিয়া প্রাপ্ত তাপকে পূরাপুরিভাবে কার্যে পরিণত করা যাইতে পারে, অথচ ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। যান্ত্রিক ক্রটি ইহার মূল কারণ নহে ; প্রকৃতপক্ষে, তাপশক্তির এমন একটি নিজস্ব বিশেষত্ব আছে যাহার ফলে তাপপ্রবাহের দিক এবং উহার যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তর মাত্রার একটি সুনির্দিষ্ট সীমা যতঃই স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। সুতরাং, দ্বিতীয় সূত্রটিকে গাণিতিক ভিত্তিতে প্রকাশ করিতে হইলে জানা প্রয়োজন কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপের সর্বোচ্চ কত ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব এবং ইহার ফলে পারিপার্শ্বিকে সর্বনিম্ন কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে। কার্নো চক্র (Carnot cycle) নামক একটি কাল্পনিক পদ্ধতির সাহায্যে ইহা সর্বাপেক্ষা সহজভাবে নির্ধারণ করা যাইতে পারে ; এই বিষয়টি পরবর্তী একটি অনুচ্ছেদে আলোচনা করা হইয়াছে।

**পর্যাবর্ত্য ও অপর্যাবর্ত্য রূপান্তর (Reversible and Irreversible Changes) :** মনে করা যাক, ওজনহীন ঘর্ষণহীন পিস্টনযুক্ত একটি পাত্রে কিছু পরিমাণ জল লওয়া হইয়াছে ( 44 নং চিত্র )। পিস্টনটির উপরে যে চাপ কার্যকরী হইবে তাহা এই তাপমাত্রার সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্প-চাপের (যদি যাক,  $P$  ) সমান। পিস্টনটির উপরে প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপের মানও যদি  $P$  হয়, তাহা হইলে সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় থাকিবে এবং কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। যদি যাক, বাহ্যিক চাপের মান অতি অল্প পরিমাণ বৃদ্ধি করিয়া  $P + dP$  করা হইল ; তাহা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে নীচে নামিবে যতক্ষণ না সমগ্র পরিমাণ জলীয় বাষ্প পূরাপুরিভাবে উত্তর

পরিণত হয়। অনুরূপভাবে, বাহ্যিক চাপের মান অতি স্বল্প হ্রাস করিয়া  $P-dP$  করা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে উপরে উঠিবে যতক্ষণ না পাত্রস্থিত জল সম্পূর্ণরূপে

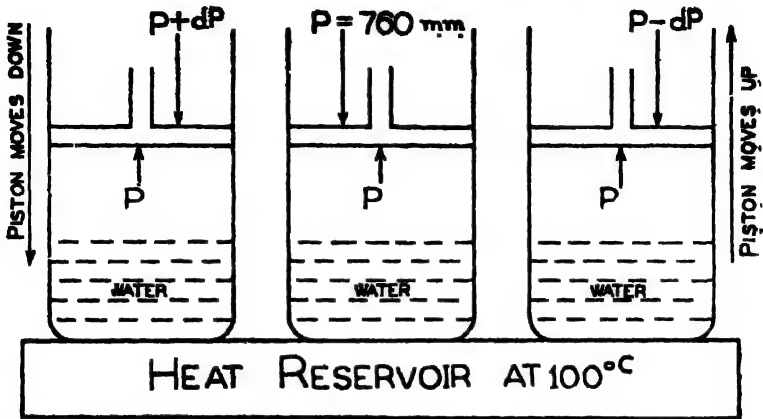


Fig. 44—পর্যাবর্ত্য বাষ্পীভবন ও একটি ত্বলের ঘনীভবন

বাষ্পীভূত হয়। উল্লিখিত পদ্ধতি দুইটিতে যে বাহ্যিক বলের প্রভাবে পরিবর্তন ঘটানো হইতেছে তাহা বিপরীতমুখী বল অপেক্ষা সর্বদাই অতি সামান্য পরিমাণ অধিক রাখা হইয়াছে; ইহা পর্যাবর্ত্য পদ্ধতির উদাহরণ। সুতরাং বাহ্যিক প্রযুক্ত বলের মান অতি সামান্য পরিমাণ বৃদ্ধি বা হ্রাস করিয়া যে পদ্ধতিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই পরিচালিত করা যাইতে পারে তাহাকে পর্যাবর্ত্য পদ্ধতি বলা হয়।

গ্যালভানিক কোষ (Galvanic cells) পর্যাবর্ত্য পদ্ধতির অতি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত। এইরূপ কোষের নিজস্ব ডিফিচালক বলের সমান মানবিশিষ্ট কোন ডিফিচালক বল কোষটির উপরে বাহির হইতে প্রয়োগ করিলে কোষের বিক্রিয়া বন্ধ হইয়া যায়; বাহ্যিক প্রযুক্ত ডিফিচালক বল কোষের নিজস্ব প্রকৃত ডিফিচালক বল অপেক্ষা অতি স্বল্প পরিমাণ অধিক বা কম করিয়া কোষ-বিক্রিয়াটিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই পরিচালিত করা যাইতে পারে।

**পর্যাবর্ত্য পদ্ধতির বিকল্প সংজ্ঞা :** (Alternative Definition of a Reversible Process): পর্যাবর্ত্য পদ্ধতি তাপগতি বিজ্ঞানের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ মূল ধারণা এবং উহার উল্লিখিতরূপ সংজ্ঞা ব্যতীত বিভিন্ন দৃষ্টিকোণ হইতে একাধিক বিকল্প সংজ্ঞাও দেওয়া যাইতে পারে। পর্যাবর্ত্য পদ্ধতির একটি প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল, এই পদ্ধতির সকল অন্তর্বর্তী পর্যায়েই সিস্টেমটি সাম্যাবস্থার থাকে। সুতরাং, পর্যাবর্ত্য পদ্ধতির এইরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে : যে পদ্ধতির সকল অন্তর্বর্তী পর্যায়েই

সাম্যাবস্থা বজায় থাকে তাহাকে পরাবর্ত্য পদ্ধতি বলা হয়, অর্থাৎ পরাবর্ত্য পদ্ধতি সর্বদা সাম্যাবস্থা-সূচক গতিপথ অনুসরণ করে।

পরাবর্ত্য পদ্ধতির অতি গুরুত্বপূর্ণ দুইটি তাৎপর্য বিশেষভাবে লক্ষণীয় : (ক) অপরাবর্ত্য ভাবে নিম্পন্ন পদ্ধতি অপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য পাওয়া যায় ; এবং

(খ) স্বতঃস্ফূর্ত সকল পদ্ধতি, অর্থাৎ প্রাকৃতিক পদ্ধতিসমূহ অপরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট।

কার্য বলিতে আমরা যাহা বুঝি তাহার ভিত্তিতে প্রথমোক্ত বিষয়টি সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। কোন সিস্টেমের উপর প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপ উহার সাম্যাবস্থা-সূচিত চাপ অপেক্ষা কম হইলে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, সিস্টেমটি হইতে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা অপেক্ষা কম কার্য আমরা পাইতেছি। উল্লিখিত উদাহরণটিতে, ধরা যাক, জলের তাপমাত্রা হইল  $100^{\circ}\text{C}$  ; সুতরাং উহার বাষ্প-চাপের মান হইবে এক বায়ুচাপ। এই অবস্থায় সিস্টেমটির উপর বাহির হইতে যদি এমন চাপ প্রয়োগ করা হয় যাহার মান প্রায় এক বায়ুচাপ, তাহা হইলে পিস্টনটি ধীরে ধীরে উঠিবে এবং এই অবস্থায় সিস্টেমটি হইতে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইবে। কিন্তু বাহ্যিক প্রযুক্ত চাপ যদি এক বায়ুচাপ অপেক্ষা যথেষ্ট কম করা হয়, ধরা যাক, অর্ধ বায়ুচাপ, তাহা হইলে গ্যাসের সম্প্রসারণকালে পিস্টনটি এই চাপের বিরুদ্ধে উপরে উঠিবে এবং সম-পরিমাণ জলের বাষ্পাভবনের জন্য পূর্বোক্ত ক্ষেত্র অপেক্ষা এই ক্ষেত্রে মাত্র অর্ধেক পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইবে।

পরাবর্ত্য পদ্ধতিসমূহ যতদূর সম্ভব মনুষ্য গতিতে নিম্পন্ন হইয়া থাকে, কারণ উহাদের চালক বলের (driving force) মান অত্যন্ত স্বল্প, প্রায় নাই বলিলেই চলে। কিন্তু বাস্তব পদ্ধতিসমূহ যথেষ্ট দ্রুতগতি, অর্থাৎ তাহাদের ক্ষেত্রে চালক বল ও বিপরীতমুখী বলের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকে ; সুতরাং এই জাতীয় পদ্ধতির প্রকৃতি অপরাবর্ত্য হইতেই হইবে এবং অপরাবর্ত্যতার মাত্রা চালক বল ও বিপরীতমুখী বলের অন্তরফলের উপর নির্ভরশাল হইবে। একটি প্রস্তুতধাতুকে পর্বতগাত্র বাহিয়া গড়াইয়া দিলে উহার পতনের ফলে যে বল এবং যে কার্য পাওয়া যাইতে পারিত তাহা সম্পূর্ণভাবে বিনষ্ট হইয়া থাকে। কিন্তু এই প্রস্তুতধাতুটিকে যদি এমন একটি স্প্রিংয়ের সহিত বাঁধিয়া রাখা সম্ভব হইত যাহা উহার নিরমুখী অভিকর্ষজ বল অপেক্ষা সর্বদা অতি স্বল্প পরিমাণ কম একটি বল উর্ধ্বমুখে প্রয়োগ করিত, তাহা হইলে প্রস্তুতধাতুটি অবশেষে পৃথিবীমাঝে পতিত হইত ঠিকই, কিন্তু এই ক্ষেত্রে

অস্বাভাবিক দীর্ঘ সময় লাগিত, এবং প্রস্তুতকৃতটির সমগ্র শক্তি সম্পূর্ণরূপে স্ট্রিংটির হিভিশক্তি রূপে সঞ্চিত হইত। অবাধ পতনের ক্ষেত্রে, অর্থাৎ প্রাকৃতিক পদ্ধতিতে পতনের ফলে উদ্ভূত শক্তি সম্পূর্ণরূপে বিনষ্ট হইয়া থাকে। সুতরাং, পরাবর্ত্য পদ্ধতি প্রকৃতপক্ষে একটি কাল্পনিক ধারণা মাত্র, এবং বাস্তবক্ষেত্রে ইচ্ছানুযায়ী যতদূর সম্ভব ইহার নিকটবর্তী হওয়া যাইতে পারে, কিন্তু প্রকৃত পরাবর্ত্য পদ্ধতি কখনই সঠিকভাবে বাস্তবায়িত করা সম্ভব নহে।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে প্রাপ্ত কার্যের সর্বাধিক মান (Maximum Work during Isothermal Reversible Expansion of a Perfect Gas) : পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, অপরাবর্ত্য ভাবে নিম্নপন্ন পদ্ধতি অপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য পাওয়া যায়। ১ মোল

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা নিয়ে গণনা করা হইল। কোন গ্যাসের চাপ  $P_1$  হইলে এবং উহার উপর প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপ হ্রাস করিয়া  $P_1 - dP$  ( $dP$  হইল ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র রক্ত মান) করা হইলে গ্যাসটির আয়তন বৃদ্ধি পাইয়া  $V + dV$  হইবে। গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইবে  $(P_1 - dP) dV$ । এখন, বাহ্যিক চাপ আরও হ্রাস করিয়া  $P_1 - 2dP$  করিলে গ্যাসটি আরও একটু সম্প্রসারিত হইবে এবং

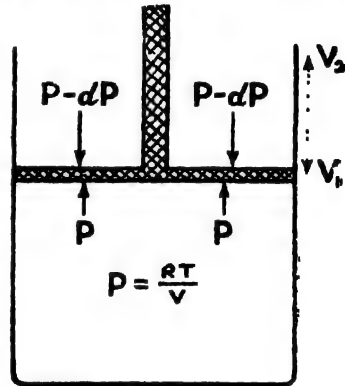


Fig. 45—একটি আদর্শ গ্যাসের  
পরাবর্ত্য সমতাপীয় প্রসারণ

গ্যাসটির নিজস্ব চাপ বাহ্যিক চাপের সমান না হওয়া পর্যন্ত উহার আয়তন অতি ক্ষুদ্র পরিমাণ,  $dV$ , বৃদ্ধি পাইবে। এই পর্যায়ে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইবে  $(P_1 - 2dP) dV$ । গ্যাসের নিজস্ব চাপ অপেক্ষা অতি ক্ষুদ্র পরিমাণ কম চাপ এইভাবে ক্রমাগত প্রয়োগ করিয়া গ্যাসের চাপ  $P_1$  হইতে  $P_2$ -তে উপনীত করা হইলে উহার আয়তন  $V_1$  হইতে বৃদ্ধি পাইয়া  $V_2$  হইবে। পূর্বোক্ত সংজ্ঞা অনুসারে বুঝা যাক যে, উল্লিখিত পদ্ধতিটি একটি পরাবর্ত্য পদ্ধতি এবং উহা হইতে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়। গ্যাসের আয়তন  $V_1$  হইতে  $V_2$ -তে সম্প্রসারণকালে বিভিন্ন পর্যায়ে প্রাপ্ত কার্যের মানসমূহের যোগফল সমাকলন ক্যালকুলাসের (Integral Calculus) সাহায্যে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

$$\text{সর্বাধিক কার্য} = (P_1 - dP) dV + (P_1 - 2dP) dV$$

$$\begin{aligned}
 & + \dots \dots \dots + (P_2 + dP) dV + P_2 dV \\
 & = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{V_2 RT}{V} dV \quad (1 \text{ মোল-এর ক্ষেত্রে}) \\
 & = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} - RT \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

যেহেতু স্থির তাপমাত্রায়  $V_2/V_1 = P_1/P_2$

$$\therefore \text{সর্বাধিক কার্য} = RT \ln V_2/V_1 = RT \ln P_1/P_2 \dots \dots (10.1)$$

সূত্রাং, চরম কার্য চাপ দুইটির প্রকৃত মানের উপর নহে, উহাদের অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। এই অতি বিস্ময়কর তথ্যটির সভ্যতা আমাদের দৈনন্দিন সাধারণ অনেক অভিজ্ঞতা হইতেও কিছুটা বুঝা যাইতে পারে। সাইকেলের টায়ারে পাম্পের সাহায্যে বায়ু প্রবেশীকরণ অতি অবশ্যই অপরাবর্ত্য পদ্ধতির উদাহরণ। কিন্তু এই ক্ষেত্রেও লক্ষ্য করা যায় যে, টায়ারের উভয় পার্শ্বের চাপের পার্থক্য  $\Delta P$ -এর বিরুদ্ধে বাহ্যিক চাপ প্রয়োগে বায়ু প্রবেশীকরণ (সংকোচন ঘটিত কার্যটি নহে) প্রাথমিক পর্যায়ে অপেক্ষাকৃত কঠিন মনে হইয়া থাকে, অর্থাৎ  $(P_1 + \Delta P)/P_1$ -এর মান অপেক্ষাকৃত অধিক, এবং অন্তিম পর্যায়ে উহা অপেক্ষাকৃত সহজ মনে হয়, অর্থাৎ  $(P_2 + \Delta P)/P_2$ -এর মান অপেক্ষাকৃত কম, কারণ  $P_2, P_1$  অপেক্ষা বেশী।

উদাহরণ 1.  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 মোল আদর্শ গ্যাসের (ক) 2 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপে, এবং (খ) 10 বায়ুচাপ হইতে 5 বায়ুচাপে সমভাপীয় পবাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে?

$$\begin{aligned}
 \text{(ক) সর্বাধিক কার্য} &= 2.303 RT \log P_1/P_2 \\
 &= 2.303 \times (8.31 \times 298) \log 2 \\
 &= 1.66 \times 10^3 \text{ জুল} = 399.7 \text{ ক্যালরি}
 \end{aligned}$$

(খ) এই ক্ষেত্রে  $P_1/P_2$ -এর মান যেহেতু পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের সমান, অতএব সর্বাধিক কার্যের মান পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের অনুরূপ হইবে।

আদর্শ গ্যাসের সমভাপীয় পবাবর্ত্য সম্প্রসারণে প্রাপ্ত সর্বাধিক কার্যের এই সমীকরণটি অতি গুরুত্বপূর্ণ এবং পরবর্তী আলোচনাদিতে উহা প্রায়শই ব্যবহৃত হইবে। এই সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কিন্তু তরলের সংস্পর্শে বাষ্পের পরাবর্ত্য সম্প্রসারণের (Fig. 44) ক্ষেত্রে মোটেই প্রযোজ্য নহে। কারণ, এই ক্ষেত্রে বাহ্যিক চাপ বরাবরই অপরিবর্তিত থাকে। সূত্রাং তরল-বাষ্পের ক্ষেত্রে সর্বাধিক কার্য চাপ ও আয়তন পরিবর্তনের গুণফল হইবে।

$$\text{অর্থাৎ, সর্বাধিক কার্য (তরল-বাষ্প)} = P(V_2 - V_1) \dots \dots (10.2)$$

ইহা লক্ষণীয় যে পরাবর্ত্যভার অভাবজনকীয় শর্তটি—অর্থাৎ, গ্যাসের উপর

বাহ্যিক প্রযুক্ত চাপ উহার নিজস্ব চাপ অপেক্ষা সর্বদাই অতি বহু পরিমাণ কম হইতে হইবে—উভয়ক্ষেত্রেই অতি কঠোরভাবে পালিত হইয়াছে।

**কার্ণো চক্র (The Carnot Cycle) :** কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে কত পরিমাণ যান্ত্রিক কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা নির্ধারণ করিবার জন্য করাণী বিজ্ঞানী কার্ণো (Carnot, 1824)

একটি কাল্পনিক চক্রের পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন, যাহাতে একটি আদর্শ গ্যাসের উপর চারটি বিভিন্ন প্রক্রিয়া পর্যায়ক্রমিকভাবে কার্যকরী করিয়া উহাকে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা হয়। গ্যাসটির প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা বেহেতু একই, অতএব চক্র সম্পূর্ণ হইবার পর উহার আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তনের

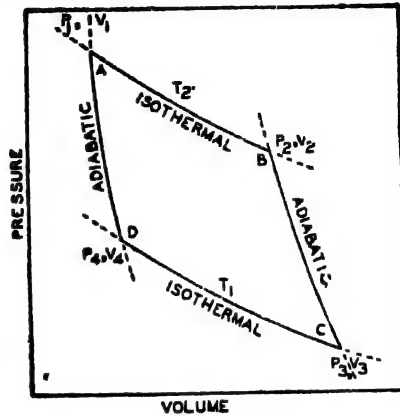


Fig 46—কার্ণো চক্র

মান হইবে শূন্য (0) ; সুতরাং, প্রথম সূত্র (১৩৬ পৃষ্ঠা, ৪·৪ নং সমীকরণ) অনুসারে বুঝা যায় যে, বিভিন্ন পর্যায়ে গ্যাসটি কর্তৃক শোষিত তাপসমূহের বীজগাণিতিক সমষ্টি সিস্টেমটি দ্বারা কৃত বিভিন্ন কার্যঘটিত পদের বীজগাণিতিক সমষ্টির সমান হইবে। নিম্নে চক্রটির বিভিন্ন পর্যায়ে তাপীয় ও কার্যঘটিত বিভিন্ন পদগুলির মান গণনা করা হইল।

ওজনহীন, ঘর্ষণহীন, নিউনযুক্ত সিলিন্ডারে  $P_1$  চাপ,  $V_1$  আয়তন ও  $T_2$  তাপমাত্রায় এক-মোল পরিমাণ একটি আদর্শ গ্যাস লইয়া উহার উপর নিম্নলিখিত চারটি প্রক্রিয়া পর্যায়ক্রমে কার্যকরী করা হইল (46 নং চিত্র)।

(ক) প্রথম প্রক্রিয়া : গ্যাসটিকে  $T_2$  তাপমাত্রায় স্থিত একটি তাপ-আধারের (heat reservoir) সংস্পর্শে রাখিয়া সমভাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে সম্প্রসারিত করা হইল ; গ্যাসটি AB রেখা বরাবর প্রসারিত হইয়া উহার চাপ ও আয়তনের অন্তিম মান যথাক্রমে  $P_2$  ও  $V_2$  হইল।

আমরা জানি, এই প্রক্রিয়া অনুসরণকালে গ্যাসটি পারিপার্শ্বিক (এই ক্ষেত্রে  $T_2$  তাপমাত্রায় স্থিত তাপ-আধারটি) হইতে তাপ শোষণ করিয়া উহার ভুল্যাংক পরিমাণ কার্য (10·1 নং সমীকরণ) নিষ্পন্ন করিবে। এই প্রথম প্রক্রিয়াটিতে গ্যাসটি

কর্তৃক কৃতকার্য ও শোষিত তাপকে যথাক্রমে  $w_1$  ও  $q_2$  ( $T_2$ -এর সহিত সামঞ্জস্য বজায় রাখিবার জন্য ইহাকে  $q_2$  বলা হয়) দ্বারা সূচিত করিলে লেখা যাইতে পারে :

$$\therefore w_1 = q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots \quad \dots \quad (ক)$$

(খ) দ্বিতীয় প্রক্রিয়া :  $P_2$  চাপ,  $V_2$  আয়তন ও  $T_2$  তাপমাত্রায় স্থিত গ্যাসটিকে এখন তাপ-উৎস হইতে বিচ্ছিন্ন করা হইল এবং অতঃপর উহাকে রুদ্ধতাপীয়ভাবে BC রেখা বরাবর আরও সম্প্রসারিত করিয়া উহার চাপ ও আয়তন যথাক্রমে  $P_3$  ও  $V_3$  করা হইল। আমরা জানি, রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণে তাপমাত্রা হ্রাস পায় এবং এই ক্ষেত্রে ধরা যাক, তাপমাত্রার অন্তিম মান হইল  $T_1$ । এই প্রক্রিয়াটি যেহেতু রুদ্ধতাপীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট (অর্থাৎ,  $q=0$ ), অতএব আমরা জানি (৪.৫ নং সমীকরণ) এই দ্বিতীয় পর্যায়টিতে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান ( $w_2$ ) সিস্টেমটির অভ্যন্তরীণ শক্তি-হ্রাসের ( $-\Delta E$ ) সমান হইবে।

যেহেতু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে  $dE = C_v dT$  (Eqn. ৪. ১১)

$$\therefore \Delta E = C_v (T_2 - T_1) ; \text{ কিন্তু } w_2 = -\Delta E$$

$$\therefore w_2 = -\Delta E = C_v (T_2 - T_1) \quad \dots \quad \dots \quad (খ)$$

(গ) তৃতীয় প্রক্রিয়া :  $P_3$  চাপ,  $V_3$  আয়তন ও  $T_1$  তাপমাত্রায় স্থিত গ্যাসটিকে এখন  $T_1$  তাপমাত্রায় একটি তাপ-আধারের সংস্পর্শে আনা হইল এবং উহাকে CD রেখা বরাবর সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে সংকুচিত করিয়া A বিন্দুগামী রুদ্ধতাপীয় রেখার সংযোগস্থল, অর্থাৎ D বিন্দুতে উপনীত করা হইল। ধরা যাক, চাপ ও আয়তনের নূতন মান হইল যথাক্রমে  $P_4$  ও  $V_4$ । সংকোচনক্রিয়া সমতাপীয়ভাবে নিষ্পন্ন করা হইয়াছে বলিয়া তাপমাত্রা  $T_1$  মানেই স্থির অপরিবর্তিত থাকে। CD রেখা বরাবর এইরূপ সংকোচনকালে গ্যাসটি  $T_1$  তাপমাত্রায় স্থিত তাপ-আধারটিতে তাপ বর্জন করে। ধরা যাক, এই বর্জিত তাপের মান হইল  $q_1$ । গ্যাসটি যেহেতু আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট, অতএব এই পরিমাণ তাপ গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের ( $w_3$ ) সমান হইবে, যাহা বিপরীত প্রক্রিয়াটিতে, অর্থাৎ DC রেখা বরাবর সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের ঋণাত্মক মানের সমান।

$$\therefore w_3 = q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \dots \dots \dots (গ)$$

(ঘ) চতুর্থ প্রক্রিয়া : গ্যাসটিকে এখন তাপ আধার হইতে বিচ্ছিন্ন করা হইল এবং অতঃপর উহাকে DE রেখা বরাবর রুদ্ধতাপীয়ভাবে সংকোচন করিয়া প্রাথমিক চাপ, আয়তন ও তাপমাত্রায় ফিরাইয়া আনা হইল। দ্বিতীয় পর্যায়ের



তাহার এই পর্যায়েও  $q=0$  এবং রুদ্ধতাপীয় সংকোচনকালে গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের মান ( $w_4$ ) উহার আভ্যন্তরীণ শক্তি-বৃদ্ধির সমান হইবে।

$$\therefore w_4 = \Delta E = C_v(T_3 - T_1) \quad \dots \quad \dots \quad (৬)$$

উল্লিখিত চারটি পর্যায়ে চক্র সম্পূর্ণ করিবার পর গ্যাসটি পুনরায় উহার প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হইয়াছে ; সুতরাং প্রথম সূত্র হইতে বুঝা যায় যে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মোট পরিমাণ গ্যাসটি দ্বারা শোষিত মোট তাপের সমান হইতে হইবে। গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্যের মোট পরিমাণ প্রথম ও দ্বিতীয় পর্যায়ের সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি কর্তৃক কৃত কার্য এবং তৃতীয় ও চতুর্থ পর্যায়ের সংকোচনকালে গ্যাসটির উপরে কৃত কার্যের অন্তরফলের সমান ; অর্থাৎ,

$$\text{কৃত কার্যের মোট পরিমাণ, } w_{max} = w_1 + w_2 - w_3 - w_4 (=ABCD \text{ ক্ষেত্রফল})$$

আবার, সিস্টেমটি কর্তৃক শোষিত তাপের মোট পরিমাণ হইল  $T_2$  তাপমাত্রায় শোষিত তাপ ও  $T_1$  তাপমাত্রায় বর্জিত তাপের অন্তরফলের সমান ; অর্থাৎ,

$$\text{শোষিত তাপের মোট পরিমাণ} = q_2 - q_1$$

সেহেতু, শোষিত তাপের মোট পরিমাণ = কৃত কার্যের মোট পরিমাণ, অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$\begin{aligned} q_2 - q_1 &= w_{max} \\ &= w_1 + w_2 - w_3 - w_4 \\ &= RT_2 \ln V_2/V_1 + C_v(T_3 - T_1) - RT_1 \ln V_3/V_4 - C_v(T_3 - T_1) \\ &= RT_2 \ln V_2/V_1 - RT_1 \ln V_3/V_4 \quad \dots \quad \dots \quad (৬) \end{aligned}$$

আবার, পূর্বেই প্রমাণিত করা হইয়াছে ( ৪.৩০ নং সমীকরণ, ১৪৭ পৃষ্ঠা ) যে, যে-কোন রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণকালে  $VT_c/R = \text{ধ্রুবক}$  ; সুতরাং, BC ও AD রুদ্ধতাপীয় রেখা দুইটির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$V_2 T_2 C_v/R = V_3 T_1 C_v/R \text{ এবং } V_1 T_2 C_v/R = V_4 T_1 C_v/R$$

একটি সমীকরণকে অপরটি দ্বারা ভাগ করিলে আমরা পাই  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ ।

সুতরাং (৬) নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$w_{max} = q_2 - q_1 = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

এই সমীকরণটিকে (ক) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করিলে নিম্নলিখিত অতি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণটি পাওয়া যায়, যাহা কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে কৃত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে অর্থাৎ উহার কার্যকারিতা প্রকাশ করে।

$$\therefore \text{কার্যকারিতা} = \frac{w_{max}}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \dots \quad \dots \quad (10.3)$$

অর্থাৎ কার্যকারিতা      সর্বাধিক কার্য      তাপমাত্রাধারের অন্তরফল  
শোষিত তাপ — যে তাপমাত্রার তাপ শোষিত হয়

$q_2$  হইল উচ্চতর তাপমাত্রার শোষিত তাপের মান,  $w$  হইল চক্রীয় পদ্ধতিতে সর্বাধিক যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে এবং  $w/q_2$  হইল তাপের যে ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভবপর তাহার পরিমাণ। সুতরাং, নিয়মিত অতি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় : কার্ণো চক্রের সাহায্যে তাপের সর্বাধিক যে ভগ্নাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করা যাইতে পারে তাহা কেবলমাত্র তাপ-আধার দুইটির তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল এবং কার্য্যকরী পদার্থটির প্রকৃতি বা অথ কোন বিষয়ের উপর নির্ভর করে না।  $w/q_2$ -এর মানকে চক্রটির তাপগতীয় কার্যকারিতা (thermodynamic efficiency) বলা হয় এবং 10.3 নং সমীকরণটিকে দ্বিতীয় সূত্রটির গাণিতিক রূপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

কার্ণো চক্র অথবা যে কোন প্রকার পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির কার্যকারিতা সম্পর্কিত উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে এই অতি আকর্ষণীয় তথ্যটি স্পষ্টতঃ প্রতীয়মান হয় যে, উচ্চতর তাপমাত্রার তাপশক্তি নিম্নতর তাপমাত্রার তাপশক্তি অপেক্ষা অধিক মূল্যবান, কারণ পূর্বোক্ত তাপকে অপেক্ষাকৃত অধিকতর মাত্রার কার্যে রূপান্তরিত করা যায়। সুতরাং, কার্যে রূপান্তরের পরিপ্রেক্ষিতে বলা যায়, তাপ ও কার্য পরস্পর পূরাপূরিভাবে সমতুল্য নহে, এবং কেবল চরম উচ্চ তাপমাত্রাতেই উহাদের পূরাপূরিভাবে সমতুল্য মনে করা যাইতে পারে।

কার্ণো চক্রের সমীকরণের সার্বজনীন প্রকৃতি (Generality of the Equation of Carnot Cycle) : পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে কার্ণো চক্রের কার্যকারিতা নির্ধারণ করা হইয়াছে। ইহার গুরুত্ব এই কারণে স্বীকৃত যে, যে-কোন পদার্থের উপর ক্রিয়াশীল যে কোন প্রকার চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রেও ইহা সমভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, যদি অবশ্য বিভিন্ন প্রক্রিয়াগুলিকে  $T_1$  ও  $T_2$  তাপমাত্রা সীমার মধ্যে পরাবর্ত্যভাবে নিম্পন্ন করা হয়। ইহা অতি সহজেই প্রমাণিত করা যাইতে পারে। ধরা যাক, একটি পরাবর্ত্য ইঞ্জিন  $T_1$  ও  $T_2$  তাপমাত্রাধারের মধ্যে ক্রিয়া করিতেছে এবং উহার কার্যকারিতা কার্ণো ইঞ্জিনের কার্যকারিতা অপেক্ষা অধিক। তাহা হইলে এই দুইটি ইঞ্জিনকে এমনভাবে পরস্পর যুক্ত করা যাইতে পারে যাহাতে নূতন ইঞ্জিনটি কার্ণো ইঞ্জিনের বিপরীত দিকে ক্রিয়া করে ; ইঞ্জিন দুইটি পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট বলিয়া উহাদের উল্লিখিতরূপ পরস্পর সংযুক্তকরণ সম্ভবপর। আনুমানিক বিভিন্ন বিষয় যদি এমনভাবে স্থিরীকৃত করা হয় যে, নিম্নতর তাপমাত্রাধারিত

তাপআধারটিতে নূতন ইঞ্জিনটি কতৃক বর্জিত তাপ কার্ণে ইঞ্জিনের বিপরীতমুখী ক্রিয়াকালে উহা কতৃক গৃহীত তাপের সমান হয়, তাহা হইলে বলা যাইতে পারে, এই দুইটি ইঞ্জিনের উপযুক্ত সংযোগে এমন যান্ত্রিক ব্যবস্থা উদ্ভাবন করা হইয়াছে যাহা তাপশক্তিকে অবিচ্ছিন্নভাবে কার্যে রূপান্তরিত করিতেছে, অথচ পারিপার্শ্বিকে কোনরূপ প্রতিক্রিয়াশূলক পরিবর্তন ঘটাইতেছে না। তাপগতি বিজ্ঞানের দ্বিতীয় সূত্র হইতে বুঝা যায় ইহা সম্পূর্ণ অসম্ভব। সুতরাং একই তাপমাত্রা সীমার মধ্যে ক্রিয়াশীল যে কোন পরাবর্ত্য ইঞ্জিনের কার্যকারিতা কার্ণে ইঞ্জিনের কার্যকারিতার সমান হইতে হইবে।

স্বভাবতঃই প্রশ্ন জাগিতে পারে, কার্ণে চক্রের দ্বার পর্যায়ক্রমিক সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তন অনুসরণ না করিলে কি ফলাফল ঘটিবে। এই বিষয়ে বিস্তারিত আলোচনার মধ্যে প্রবেশ না করিয়াও বলা যাইতে পারে যে, কার্ণে সমীকরণের গুরুত্ব ইহাতে কিছুমাত্র হ্রাস পায় না, কারণ ইহা প্রমাণ করা যাইতে পারে যে, যে কোন পদার্থ, যে কোন পারিপার্শ্বিক অবস্থা, অথবা প্রক্রিয়াসমূহের যে কোন পর্যায়ক্রমের ক্ষেত্রেই যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতিকে বহুসংখ্যক কার্ণে চক্রের সমষ্টি হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে এবং ইহাদের প্রত্যেকটির ক্ষেত্রেই কার্ণে সমীকরণটি অবশ্যই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। কার্ণে সমীকরণ একটি সর্বব্যাপী সত্য এবং ইহাই ইহার গুরুত্বের মূল কারণ।

এনট্রপির ধারণা ( The Concept of Entropy ) : 10.3 নং সমীকরণটির উপযুক্ত পার্থক্য-পরিবর্তন করিলে আমরা পাই :

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{-q_1}{T_1} = 0$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{T_2 \text{ তাপমাত্রার শোষিত তাপ}}{T_2} + \frac{T_1 \text{ তাপমাত্রার শোষিত তাপ}}{T_1} = 0 \dots (10.4)$$

কার্ণে সমীকরণটি যেহেতু যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতিকে যেহেতু অভিন্ন বিচারে বহু সংখ্যক কার্ণে চক্রের সমষ্টি হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে, অতএব উল্লিখিত সমীকরণটি যে কোন প্রকার পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হইবে। এখন, S প্রতীক দ্বারা সৃচিত এনট্রপি ( entropy ) নামক একটি নূতন নির্ভরক ( function ) যদি এমনভাবে উদ্ভাবন করা হয় বাহাতে

$$\Delta S = \frac{\text{পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ}}{\text{যে তাপমাত্রার তাপ শোষিত হয়}} = \frac{q_{\text{পরাবর্ত্য}}}{T} \dots \dots (10.5)$$

তাহা হইলে 10.4 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$(\Delta S)_{T_2} + (\Delta S)_{T_1} = 0 \text{ ( সম্পূর্ণ চক্রের ক্ষেত্রে ) } \dots \dots (10.6)$$

10.6 নং সমীকরণটিকে সকল ক্ষেত্রে সার্বজনীনভাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে এবং ইহা হইতে বুঝা যায় যে, যে কোন সম্পূর্ণ চক্রীয় পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে সকল  $\Delta S$  পদের সমষ্টি সর্বদাই শূন্য (0) হইয়া থাকে। অত্যাভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন পরাবর্ত্য পথে A হইতে B অবস্থায় উপনীত হইয়া অতঃপর অপর যে কোন পরাবর্ত্য পথে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে প্রথম পথের  $\Delta S$ -এর মান দ্বিতীয় পথের  $\Delta S$ -এর মানের সমান হইবে। সুতরাং, কোন সিস্টেমের  $S$ -এর মান কেবল উহার অবস্থার উপর নির্ভর করে অর্থাৎ  $S$  (এন্ট্রপি) হইল একটি অবস্থা-নির্ভরক — এবং, ইহাই দ্বিতীয় সূত্রের সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ কলাফল।

**এনট্রপির সংজ্ঞা (Definition of Entropy):** সুতরাং এনট্রপির এইরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে: কোন সিস্টেমের দুইটি অবস্থার এনট্রপির অন্তরফল হইল উহাদের পারস্পরিক পরাবর্ত্য রূপান্তরের জন্য যে সকল প্রক্রিয়ার সাহায্যে লওয়া প্রয়োজন তাহাদের  $q_{\text{পরাবর্ত্য}}/T$  পদগুলির সমষ্টির সমান;  $q_{\text{পরাবর্ত্য}}$  হইল পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপের মান এবং  $T$  হইল যে তাপমাত্রাতে তাপ শোষিত হয়। অবস্থার রূপান্তরকালে যদি তাপমাত্রা অপরিবর্তিত না থাকে, তাহা হইলে এনট্রপি পরিবর্তনের নিয়রূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}; \text{ অথবা, } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (10.7)$$

$$\text{সুতরাং, } \Delta S = \frac{q_{\text{পরাবর্ত্য}}}{T} \quad (\text{স্থির তাপমাত্রায়}) \quad \dots \quad (10.8)$$

যে-কোন প্রকার রূপান্তরে এনট্রপি পরিবর্তনের মান উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে গণনা করা যাইতে পারে। (বিশেষ দ্রষ্টব্য:  $dq_{\text{rev}}$  ও  $dq_{\text{পরাবর্ত্য}}$  সমার্থক)।

ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, এনট্রপির এইরূপ সংজ্ঞার সহিত দ্বিতীয় সূত্রের কোনরূপ সম্পর্ক নাই কেবল দ্বিতীয় সূত্রটির অস্তিত্বের ফলেই এনট্রপি অবস্থা-নির্ভরক (State function) হিসাবে পরিগণিত হয় মাত্র (Eqn. 10.8)। অত্যাভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন সিস্টেমের প্রত্যেক অবস্থার জন্য উহার এনট্রপির কোন একটি সুনির্দিষ্ট মান অবশ্যই থাকে এবং সিস্টেমটি কিভাবে এই অবস্থায় উপনীত হইয়াছে তাহার উপর এনট্রপির এই মান নির্ভরশীল নহে; সুতরাং এনট্রপির পরিবর্তন কেবলমাত্র প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করে।

এনট্রপি সম্পর্কে একটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয় বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন। এনট্রপির উল্লিখিতরূপ সংজ্ঞার (Eqn 10.7 & 10.8) লব অংশটি হইল পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপের মান। ধরা যাক, কোন পাত্রে এক গ্রাম-পরিমাণ মার্কানির সহিত এক গ্রাম-পরিমাণ ক্লোরিনের বিক্রিয়া ঘটাইয়া  $25^\circ\text{C}$  ( $298^\circ\text{K}$ ) তাপমাত্রায় ও 1 বায়ু

চাপে এক গ্রাম-অণু মার্কিউরাস ক্লোরাইড উৎপন্ন করা হইল। সিস্টেমটি হইতে 31,300 ক্যালরি পরিমাণ তাপ বিমুক্ত হইবে, অর্থাৎ —31,00 ক্যালরি

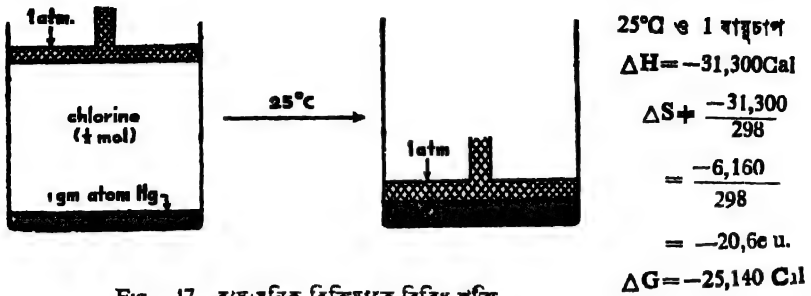


Fig. 47—রাসায়নিক বিক্রিয়াতে বিবিধ শক্তি

তাপ শোষিত হইবে। কিন্তু লক্ষণীয় বিষয় হইল এই যে, সিস্টেমের এনট্রপি পরিবর্তন  $\Delta S$ -এর মান —31,300/298 এনট্রপি-একক হইবে না, কারণ উল্লিখিত বিক্রিয়াটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হয় নাই। কিন্তু এই একই বিক্রিয়া পরাবর্ত্যভাবে বহু বিভিন্ন পদ্ধতিতে সংঘটিত করা যাইতে পারে, যথা পরাবর্ত্য গ্যালভানীয় কোষে ক্যালোমেল ডিঙ্ক-ঘারের সহিত ক্লোরিন ডিঙ্ক-ঘার সংযুক্ত করিয়া। এইরূপ গ্যালভানীয় কোষ দ্বারা শোষিত তাপের পরিমাণ পরিমাপ করিয়া তাহাকে তাপমাত্রা ( $^{\circ}\text{K}$ ) দ্বারা ভাগ করিলে উল্লিখিত বিক্রিয়াটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পাওয়া যাইবে। প্রকৃতপক্ষে, এইরূপ বৈজ্ঞানিক কোষে মাত্র 6,160 ক্যালরি তাপ নির্গত হইয়া থাকে; সুতরাং, এনট্রপি বৃদ্ধির মান  $= -6,160/298 = -20.5$  এনট্রপি-একক (অর্থাৎ, প্রতি মোল ক্যালোমেল গঠনের জন্য —20.5 ক্যালরি/ $^{\circ}\text{K}$ ) মাত্র।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় সম্প্রসারণে এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy Change during Isothermal Expansion of a Perfect Gas) : ইহা পুনরায় উল্লেখ করা হইতেছে যে, এনট্রপি বৃদ্ধির মান শোষিত তাপ ও তাপমাত্রার ভাগফলের সমান নহে : পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপকে তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিলে যে ভাগফল পাওয়া যায় তাহাই হইল এনট্রপি বৃদ্ধির সঠিক মান। ধরা যাক, জুল পরীক্ষার (Fig'38) অনুরূপভাবে কোন গ্যাসকে শূন্যস্থান প্রসারিত করা হইল। বাস্তব পরীক্ষার দেখা যায় যে গ্যাসটির কিছুমাত্র তাপীয় পরিবর্তন হয় না, অর্থাৎ  $q=0$ । কিন্তু লক্ষণীয় বিষয় হইল, এই ক্ষেত্রে এনট্রপি বৃদ্ধির মান শূন্য নহে, কারণ উল্লিখিত সম্প্রসারণ ক্রিয়াটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হয় নাই। যদি গ্যাসটিকে পরাবর্ত্যভাবে উল্লিখিতরূপে সম্প্রসারিত করা হইত, তাহা হইলে গ্যাসটি যে পরিমাণ তাপ শোষণ করিত তাহাকে তাপমাত্রা দ্বারা ভাগ করিলে এনট্রপি বৃদ্ধির সঠিক

মান পাওরা যাইবে। এই গণনা নিয়ে দেখান হইল। যেহেতু গ্যাসটি আদর্শ গ্যাস, ও পরিবর্তনটি সমতাপীয় সুতরাং Eqn 8.19 অনুসারে  $\Delta E=0$

$$\therefore q_{\text{পরাবর্ত}} = w_{\text{পরাবর্ত}} = RT \ln V_2/V_1 \quad \dots \quad (10.9)$$

$$\therefore \Delta S = q_{\text{পরাবর্ত}}/T = R \ln V_2/V_1 \quad \dots \quad (10.10)$$

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় সম্প্রসারণে—তাহা পরাবর্ত্যই হউক কিম্বা অপরাবর্ত্যই হউক—ইহাই হইল এনট্রপি বৃদ্ধির ( $\Delta S$ ) সঠিক মান।

**প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের তুলনামূলক বিচার :** ( Comparative Study of the First and the Second Law ) প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতির মধ্যে একটি মূলগত সাদৃশ্য বর্তমান। প্রথম সূত্রটির সাহায্যে সিস্টেমের আভ্যন্তরীণ শক্তি নামক একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ মূল ধারণা প্রতিষ্ঠিত হইয়াছে যাহা সিস্টেমের অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক ; অনুরূপভাবে দ্বিতীয় সূত্রটি হইতে সিস্টেমের এনট্রপি নামক নূতন একটি নির্ভরকের উৎপত্তি ঘটিয়াছে যাহাও সিস্টেমের অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক এবং যাহার মান পরিবর্তনের পথের উপর আদৌ নির্ভরশীল নহে। প্রথম সূত্রের সহিত আভ্যন্তরীণ শক্তির যে সম্পর্ক, দ্বিতীয় সূত্রের সহিত এনট্রপিরও সেই একই সম্পর্ক। একমাত্র পার্থক্য ( যাহা পরে বিশদভাবে আলোচিত হইবে ) এই যে, শক্তি অবিদ্যমান এবং উহা আমাদের পদার্থিক ধারণার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ ; কিন্তু যে কোন রতঃক্ষুণ্ণ পদ্ধতিতেই এনট্রপি সর্বদা বৃদ্ধি পায়, যাহা আমাদের সাধারণ ধারণার সম্পূর্ণ বিপরীত।

সুতরাং, প্রথমসূত্রের বিচারে প্রাথমিক অবস্থা ও অন্তিম অবস্থার মধ্যে কোন পার্থক্য নাই, কেবল শক্তি সংরক্ষিত হইলেই হইল। কোন পরিবর্তন কোন দিকে ঘটিবে প্রথম সূত্র হইতে তাহার কোন আভাস পাওয়া যায় না। দ্বিতীয় সূত্রটিই ঘটনার গতি নির্দেশ করে। গাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে যে, কোন নির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটিবে কিনা সেই বিষয়ে প্রথম সূত্র একটি আবশ্যকীয় ( necessary ) সর্ত্ত আরোপ করে, কিন্তু ইহাই যথেষ্ট নহে। দ্বিতীয় সূত্রটি ঘটনা ঘটিবার পক্ষে যথেষ্ট পরিপূরক ( sufficient ) সর্ত্ত স্থাপন করে।

**এনট্রপির আণবিক ব্যাখ্যা (Molecular Interpretation of Entropy) :** সাধারণ ব্যবহারিক অভিজ্ঞতাই যদিও তাপগতি বিজ্ঞানের মূল ভিত্তি এবং ইহার সহিত পদার্থের গঠন বা আণবিক ধারণার যদিও কোনরূপ সম্পর্ক নাই, তথাপি পদার্থের আণবিক গঠন সংক্রান্ত ধারণার ভিত্তিতে এনট্রপির ব্যাখ্যা অতীব আকর্ষণীয় ও বিজ্ঞানপ্রদ। যেহেতু সকল প্রাকৃতিক পদ্ধতিতেই এনট্রপির যোষ্ট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে (১১৪ পৃষ্ঠা, 10.12 নং সমীকরণ) এবং যেহেতু প্রাকৃতিক বিভিন্ন বলের

পারস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়ার যে কোন শৃঙ্খলাবদ্ধ বস্তুসমষ্টি বিশৃঙ্খল হইয়া পড়িবার একটি স্বাভাবিক প্রবণতা থাকে, অন্তএব কোন সিস্টেমের এনট্রপি বৃদ্ধির মান ( $\Delta S$ ) প্রকৃতপক্ষে সিস্টেমটির আণবিক বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিচয় দেয়। সুতরাং, বলা যাইতে পারে, কোন সিস্টেমের এনট্রপি উহার বিশৃঙ্খলার পরিমাপক।

বিজ্ঞানী বোল্টজ্‌মান ( Boltzmann ) মাত্রিক ভিত্তিতে উল্লিখিত ধারণাটিকে তাহার বিখ্যাত সমীকরণ দ্বারা এইভাবে প্রকাশ করিয়াছেন :  $S = k \ln W$  ; এই সমীকরণে  $S$  হইল এনট্রপি,  $k$  বোলটজ্‌মান ধ্রুবক ( $=R/N$ ) এবং  $W$  হইল সিস্টেমের তাপগতীয় সম্ভাব্যতা ( thermodynamic probability ), অর্থাৎ অণুসমূহের যত বিভিন্নরূপ বিস্তারের ফলে এই একই সিস্টেম গঠিত হইতে পারে। অবশ্য, যে-কোন সিস্টেম সর্বদাই অধিকতর এনট্রপি, অর্থাৎ অধিকতর বিশৃঙ্খলা বা অধিকতর তাপগতীয় সম্ভাবনা-বিশিষ্ট অবস্থায় কেন পরিবর্তিত হইতে চেষ্টা করে তাহা কখনই ব্যাখ্যা করা সম্ভব নহে; ইহা প্রকৃতির একটি স্বভাব মাত্র।

এনট্রপি বৃদ্ধির সহিত অনাস্ব্যস্ত শক্তির সম্পর্ক ( Increase of Entropy as a measure of Unavailable Energy ) : কোন সিস্টেমের এনট্রপি বৃদ্ধির মান উহার আণবিক বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিমাপক। যেহেতু বিশৃঙ্খলার অর্থই হইল অনাস্ব্যস্ত শক্তি বা অকেজো শক্তি (unavailable energy) অর্থাৎ শক্তির যে অংশকে প্রয়োজনীয় কার্যে রূপান্তরিত করা যায় না, অন্তএব বলা যাইতে পারে, কোন পরিবর্তনের ফলে সিস্টেমের শক্তির কত অংশ প্রয়োজনীয় কার্যে রূপান্তরের অযোগ্য হইয়া পড়িয়াছে এনট্রপি বৃদ্ধির মান তাহা সঠিকভাবে প্রকাশ করে। বস্তুতঃক্ষে, কোন সিস্টেমের অনাস্ব্যস্ত শক্তির পরিমাণ হইল  $TS$  এবং ভৌত-রাসায়নিক পরিবর্তনের ক্ষেত্রে উহার মান হইল  $TdS$  অথবা  $T\Delta S$ ।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে এনট্রপি  $R \ln V_2/V_1$ —পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে (২০০ পৃষ্ঠা)। ইহার অর্থ হইল, সম্প্রসারিত গ্যাস সংকুচিত গ্যাস অপেক্ষা অধিকতর বিশৃঙ্খল এবং যদিও উহার আভ্যন্তরীণ শক্তি অপরিবর্তিত থাকে ( $\Delta E=0$ ) কিন্তু উহার  $R \ln V_2/V_1$  এইরূপ বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির পরিমাপক। সুতরাং বলা যাইতে পারে, সংকুচিত গ্যাসের তুলনায় সম্প্রসারিত গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তিতে অপেক্ষাকৃত কম পরিমাণ প্রয়োজনীয় কার্য রহিয়াছে এবং উহার মান হইল :

$$T\Delta S = RT \ln V_2/V_1।$$

পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিবর্তন ( Total Entropy Change in Reversible and Irreversible Processes ) : উপরোক্ত

আলোচনার কেবলমাত্র সিস্টেমটির এনট্রপি পরিবর্তনের বিষয় আলোচনা করা হইরাছে, পারিপার্শ্বিকের এনট্রপির কিরূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা উল্লেখ করা হয় নাই। উদাহরণরূপে বলা যায়, আদর্শ গ্যাসের সমভাপীয় পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে গ্যাসটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পূর্ববর্তী একটি অনুচ্ছেদে গণনা করা হইরাছে, কিন্তু উল্লিখিত পদ্ধতিটিতে শুধু গ্যাসেরই নহে, পারিপার্শ্বিকেরও এনট্রপি পরিবর্তন ঘটে। ইহা যেহেতু আদর্শ প্রকৃতির পরিবর্তন, অতএব পরাবর্ত্য সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি যে তাপমাত্রায় যত পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে, পারিপার্শ্বিকও সেই তাপমাত্রায় ঠিক তত পরিমাণ তাপ বর্জন করে। এনট্রপি বৃদ্ধির মান যেহেতু পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ ও তাপমাত্রার ভাগফলের সমান, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, গ্যাসটির এনট্রপি বৃদ্ধির মান পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি হ্রাসের সমান হইবে। পরাবর্ত্যতা এবং এনট্রপির সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায়, উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রেই সমভাবে প্রযোজ্য হইবে। সুতরাং যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots = 0. \text{ (পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \quad (10.11)$$

উল্লিখিত সমীকরণটিতে  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ,  $\Delta S_3$  ইত্যাদি বিভিন্ন অংশের এনট্রপি বৃদ্ধির মান নির্দেশ করে। অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, একটি বিচ্ছিন্ন (isolated) সিস্টেমের অভ্যন্তরে যাবতীয় পরিবর্তন যদি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে, তাহা হইলে ঐ সিস্টেমের শক্তির স্থান এনট্রপিরও মোট পরিমাণ সর্বদা অপরিবর্তিত থাকে।

এখন, ধরা যাক, উল্লিখিত পরিবর্তনটি অপরাবর্ত্যভাবে সংঘটিত করা হইতেছে। চরম বিচারে, ধরা যাক, গ্যাসটিকে শূন্যস্থানে সম্প্রসারিত করা হইতেছে। এই ক্ষেত্রে পারিপার্শ্বিক হইতে কোনরূপ তাপ শোষিত হইবে না এবং তাহার ফলে পারিপার্শ্বিক এনট্রপির কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না। কিন্তু গ্যাসটির এনট্রপি অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে এবং ইহার মান পূর্বোক্ত পরাবর্ত্য সম্প্রসারণকালে এনট্রপি বৃদ্ধির মানের সমান, কারণ গ্যাসটি কর্তৃক প্রকৃতপক্ষে কত তাপ শোষিত হইতেছে এনট্রপি বৃদ্ধি তাহার উপর নির্ভর করে না, পদ্ধতিটি পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হইলে যত পরিমাণ তাপ শোষিত হইত এনট্রপি বৃদ্ধির মান তাহার উপর নির্ভরশীল। সুতরাং উল্লিখিত অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণের পর সিস্টেম ও পারিপার্শ্বিকের এনট্রপির মিলিত মান পূর্বাপেক্ষা বৃদ্ধি পাইবে। যে কোন অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণে ইহা প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ কোন সম্প্রসারণ ক্রিয়া পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করিলে পারিপার্শ্বিক হইতে যে তাপ বর্জিত হইত অপরাবর্ত্য সম্প্রসারণে তদপেক্ষা কম তাপ



বর্জিত হয়। সুতরাং আমরা এই অতি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হই যে, যে কোন অপরাবর্ত্য পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে, অর্থাৎ

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots > 0 \text{ (যতঃ স্মৃত পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \quad (10.12)$$

উদাহরণস্বরূপ, একটি উত্তপ্ত বস্তু ও একটি শীতল বস্তু পরস্পরের সংস্পর্শে আনিয়া উহাদের তাপমাত্রা সমান করা হইলে মোট এনট্রপির কিরূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা নিয়ে আলোচিত হইতেছে। উত্তপ্ত বস্তুটি হইতে  $q$  ক্যালরি তাপ বর্জিত হইতেছে এবং শীতল বস্তুটি  $q$  ক্যালোরি তাপ গ্রহণ করিতেছে। কিন্তু যেহেতু উত্তপ্ত বস্তুটির গড় তাপমাত্রা,  $T_2$ , শীতল বস্তুটির গড় তাপমাত্রা,  $T_1$ , অপেক্ষা বেশী, অতএব উত্তপ্ত বস্তুটির এনট্রপি হ্রাসের পরিমাণ ( $q/T_2$ ) শীতল বস্তুটির এনট্রপি বৃদ্ধির পরিমাণ ( $q/T_1$ ) অপেক্ষা কম; সুতরাং, এই পদ্ধতিতে এনট্রপির মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে। যে কোন প্রাকৃতিক, অর্থাৎ স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\left. \begin{aligned} \text{(ক)} \quad \Delta S &= \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \text{ (পরাবর্ত্য পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \\ \text{(খ)} \quad \Delta S &= \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} > 0 \text{ (স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \end{aligned} \right\} \dots (10.13)$$

উল্লিখিত তথ্যটির ভিত্তিতে বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়াস (Clausius) প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের মূল বস্তুবাক্যকে একত্রে এইভাবে প্রকাশ করেন : বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের শক্তির স্থির অপরিবর্তিত থাকে, কিন্তু এনট্রপি ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া চরম মানে পৌঁছিবାର চেষ্টা করে।

10.13 নং সমীকরণ দুইটির তাৎপর্য আমাদের বস্তুতাত্ত্বিক দৃষ্টিভঙ্গীর পক্ষে কিছুটা ভীষণজনক। এই সমীকরণ দুইটি হইতে বুঝা যায় যে, আমাদের চারিদিকে এই বিশ্বচরাচরে যেখানে বাহ্যিক কিছু ঘটিতেছে তাহাতেই এনট্রপির (অর্থাৎ অনানুত্ব বা অকেজো শক্তির) মোট পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে, যদিও শক্তির মোট পরিমাণ স্থির অপরিবর্তিত থাকে। স্পষ্টতঃই বিশ্বচরাচর অতি ধীরে ধীরে, কিন্তু সুনিশ্চিতভাবে এমন একটি অবস্থার প্রতি অগ্রসর হইতেছে, যে-অবস্থায় অনানুত্ব শক্তির মান সর্বোচ্চ এবং আণবিক বিশৃঙ্খলার মান চরম। এই অবস্থায় উপনীত হইলে প্রয়োজনীয় কোন রকম কার্য সম্পাদন করা সম্পূর্ণ অসম্ভব হইয়া পড়িবে এবং জীবন বলিতে আমরা বাহ্যিক বৃদ্ধি তাহার গতি শুদ্ধ হইবে। গত শতাব্দীতে বিজ্ঞানী ক্লাউসিয়াস এই অপ্রতিরোধ্য অবশ্যতাবী পরিশোধিত বিষয় বিশেষভাবে অনুধাবন

করিতে সক্ষম হন এবং তিনি এই ভবিষ্যদ্বাণী উচ্চারণ করেন যে, বিশ্বজন্মান্তর তাপীয় মৃত্যু (thermal death) অনিবার্য, যখন সর্বত্র তাপমাত্রা সমান হইবার কালে কোনরূপ কার্য সম্পাদন করা সম্ভব হইবে না।

সাম্যাবস্থার শর্ত (Conditions of Equilibrium) : 10.11 নং সমীকরণটি হইতে সাম্যাবস্থার সর্বাধিক সার্বজনীন শর্তের আভাস পাওয়া যায়। যেহেতু যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতির সকল পর্যায়গুলি প্রকৃতপক্ষে সাম্যাবস্থার পরিচায়ক, অতএব সাম্যাবস্থাহিত যে কোন সিস্টেমের ক্ষেত্রে নিম্নোক্ত শর্তটি অতি অবশ্যই প্রতিপালিত হইবে :

$$dS=0 \text{ (বিচ্ছিন্ন সিস্টেমেব পক্ষে)} \quad \dots \quad (10.14)$$

এই সূত্রটি সাম্যাবস্থার সর্বব্যাপক শর্ত, কিন্তু রাসায়নিক সিস্টেমে ব্যবহারের পক্ষে কিছুটা অসুবিধাজনক। কারণ ইহাতে সিস্টেম ও পারিপার্শ্বিক সকলকেই গণনার মধ্যে লইতে হইবে। ইহার অপেক্ষা সুবিধাজনক সর্ব পরবর্তী বিভাগে আলোচনা করা হইয়াছে।

মুক্ত-শক্তি নির্ভরক (Free Energy Functions) : এনট্রপি খণ্ডিত 10.14 নং সমীকরণটি সাম্যাবস্থার সর্বাপেক্ষা মূলগত শর্ত হইলেও রাসায়নিক সিস্টেমের ক্ষেত্রে ইহার প্রয়োগ বিশেষ অসুবিধাজনক ; কারণ, কেবল পরীক্ষামূলক সিস্টেমটির এনট্রপি পরিবর্তন গণনা করিলেই চলিবে না, উপরন্তু পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি পরিবর্তনও নির্ধারণ করিতে হইবে। রাসায়নবিদগণ লক্ষ্য করিয়াছেন যে, রাসায়নিক সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে মুক্ত-শক্তি (A ও G; নিয়ে দ্রষ্টব্য) নামক দুইটি নির্ভরকের ব্যবহার যথেষ্ট সহায়ক হইয়া থাকে ; ইহার সিস্টেমের নিজস্ব ধর্ম এবং ইহাদের ব্যবহারে পারিপার্শ্বিকের কোনরূপ সম্পর্ক নাই। নিয়ে এই দুইটি নির্ভরক সম্বন্ধে আলোচনা করা হইল।

হেল্মহোল্টজ মুক্ত-শক্তি, A : প্রথম নির্ভরকটিকে বলা হয় হেল্মহোল্টজ মুক্ত-শক্তি (বা কার্যধর্ম-নির্ভরক) (Helmholtz free energy or Work content function) ; ইহাকে A প্রতীক দ্বারা প্রকাশ করা হয় (A=Arbeit, কার্যের জার্মান) এবং ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

$$A=E-TS \quad \dots \quad \dots \quad (10.15)$$

$$\Delta A=\Delta E-T\Delta S \text{ (স্থির তাপমাত্রায়)} \quad \dots \quad (10.16)$$

পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে প্রদত্ত এনট্রপির সংজ্ঞা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে,  $T\Delta S$  হইল অনার্য শক্তি এবং  $\Delta E$  হইল মোট শক্তি, এবং উহাদের অন্তরফল, অর্থাৎ  $\Delta A$  হইল যে পরিমাণ কার্য পাওয়া বাইতে পারে। নিয়ে ইহা প্রমাণিত করা হইল।

এনট্রপির সংজ্ঞা অনুসারে, স্থির তাপমাত্রার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

আমরা জানি, পরাবর্ত্য পদার্থের ক্ষেত্রে সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়, এবং এই ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রটি প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\Delta E = q_{rev} - w_{max}$$

10.16 নং সমীকরণে উল্লিখিত মান দুইটি বসাইলে আমরা পাই :

$$-\Delta A = w_{max} \quad \dots \quad (10.17)$$

অর্থাৎ, কার্যধের-নির্ভরক,  $A$ -এর হ্রাস সিস্টেমটি কর্তৃক স্থির তাপমাত্রায় যে সর্বাধিক কার্য করা সম্ভব, তাহার মান।

আধুনিক রাসায়নিক তাপগতিবিজ্ঞানে হেল্মহোলৎজ মুক্ত-শক্তি,  $A$ -এর ব্যবহার খুবই সীমিত হইয়া গিয়াছে। এবং ইহার পরিবর্তে গিবস মুক্ত-শক্তি  $G$ -র ব্যবহারই সর্বস্তরে প্রচলিত হইয়াছে। ইহার কারণ এই নহে যে,  $A$ -নির্ভরকটি  $G$ -এর নির্ভরক অপেক্ষা কম শক্তিশালী। বস্তুতঃ উভয়েই সমান শক্তিশালী এবং নিজ নিজ ক্ষেত্রে অপরিহার্য।  $G$ -এর অধিক ব্যবহারের কারণ এই যে, আধুনিক রাসায়নে বিক্রিয়াগুলি স্থির চাপ ও স্থির তাপমাত্রায় করা হয়। প্রাথমিক স্তরে ছাত্রদের শুধু  $G$ -এর ব্যবহার আয়ত্ত্ব করাই সমীচীন।

গিবস মুক্ত-শক্তি,  $G$  : দ্বিতীয় নির্ভরকটিকে বলা হয় মুক্ত-শক্তি (অথবা গিবস মুক্ত-শক্তি বা গিবস নির্ভরক বা মুক্ত-এনথ্যালপি)। ইহাকে  $G$  প্রতীক দ্বারা নির্দেশ করা হয় এবং রাসায়নিক তাপগতি বিজ্ঞানে ইহার অজ্ঞাত প্রয়োগ ; ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

$$G = H - TS \quad \dots \quad (10.18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ (স্থির তাপমাত্রায়)} \quad \dots \quad (10.19)$$

মনে করা যাক, স্থির তাপমাত্রা  $T$  এবং স্থির চাপ  $P$ -তে একটি পরাবর্ত্য পরিবর্তন ঘটতেছে এবং সিস্টেমের আয়তন  $\Delta V$  পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতেছে। সম্প্রসারণের কালে সিস্টেমটি কর্তৃক কৃত কার্যের মান হইল  $P \Delta V$  এবং ধরা যাক, সিস্টেমটি নিজস্ব সম্প্রসারণের অভিরিক্ত আরও  $w'$  পরিমাণ কার্য\* করে বাহ্যাকে বলা যাইতে পারে

\* এই বিষয়টির দ্বারা কোনরূপ ভুলিলতা সৃষ্টি হওয়া উচিত নহে। যে কোন পরাবর্ত্য পরিবর্তনের ক্ষেত্রে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা কেবল সিস্টেমের সম্প্রসারণ বা সংকোচনের কালে প্রাপ্ত চাপ  $\times$  আয়তন বদলের কার্য নয়, ইহা ব্যতীতও আরও অধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া সম্ভবপর। উদাহরণস্বরূপ, পূর্বোল্লিখিত ক্যালোমেল গঠন বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে সিস্টেমের আয়তন পরিবর্তনের জন্য চাপ  $\times$  আয়তন কার্য হইল মাত্র  $-RT$  (প্রায়  $-300$  ক্যালরি), কিন্তু এই বিক্রিয়াকালে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহার মান কয়েক সহস্র ক্যালরি (Fig. 46 ব্রুকস)।

নেট কার্ভ (Net work)। সুতরাং, সিস্টেমটি কর্তৃক কৃত মোট কার্যের পরিমাণ হইল  $w=w'+P\Delta V$ । সুতরাং, প্রথম সূত্রের সাহায্যে আমরা পাই :

$$\Delta E = (q_{rev})_p - w = (q_{rev})_p - w' - P\Delta V$$

$$\therefore \Delta E + P\Delta V = (q_{rev})_p - w'$$

8.9 নং সমীকরণের (১৩৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে ইহাকে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta H = (q_{পরাবর্ত্য})_p - w'$$

অবশ্য, দ্বিতীয় সূত্রের সমীকরণ হইতে আমরা জানি,  $\Delta S = (q_{পরাবর্ত্য})_p / T$ । মুক্ত-শক্তি অপেক্ষকের সংজ্ঞার, অর্থাৎ 10.19 নং সমীকরণে ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\Delta G = (q_{rev})_p - w' - T(q_{rev})_p / T$$

$$= -w'$$

$$\therefore -\Delta G = w' = w - P\Delta V \quad \dots \quad \dots \quad (10.20)$$

সুতরাং, গিব্‌স মুক্ত-শক্তির হ্রাসের পরিমাণ স্থির চাপ ও স্থির তাপ-মাত্রায় নেট কার্যের সমান, অর্থাৎ  $(-\Delta G)$  মোট সর্বাধিক কার্য এবং সিস্টেমের নিজস্ব আরওন পরিবর্তন হেতু চাপ  $\times$  আরওন পরিবর্তন কার্যের অন্তরফলের সমান।

যে কোন পরাবর্ত্য পদ্ধতিতেই সর্বাধিক পরিমাণ কার্য পাওয়া যায়—শিক্ষার্থীগণের পক্ষে প্রথমেই অতি সতর্কভাবে এই ভ্রান্ত ধারণা দূর করা প্রয়োজন; উল্লিখিত ধারণাটি সম্পূর্ণ ভ্রান্ত। মূল বক্তব্য হইতেছে এই যে, কোন পরিবর্তনকে অপরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করিলে যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যায় তদপেক্ষা পরাবর্ত্য পদ্ধতিতে অধিক কার্য লাভ করা সম্ভব। কিন্তু একই পরিবর্তনকে অসংখ্য বিভিন্ন পরাবর্ত্য পথে পরিচালিত করা সম্ভব এবং এই বিভিন্ন পথে কার্যের পরিমাণ বিভিন্ন হইতে পারে। অন্ততাবে বলা যায়, কোন সিস্টেমের কেবলমাত্র প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থা সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলে এই পরিবর্তন হইতে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা সঠিকভাবে বলা সম্ভব নহে। অবশ্য, যদি এইরূপ একটি অভিরিক্ত শর্ত আরোপ করা হয় যে, পরিবর্তনকালে তাপমাত্রা অপরিবর্তিত থাকে, তাহা হইলেই কেবল পরাবর্ত্য কার্যের সর্বাধিক মান সুনির্দিষ্ট হইয়া থাকে এবং ইহা সিস্টেমটির কার্যধের—নির্ভরকের হ্রাসের  $(-\Delta A)$  সমান।

শিক্ষার্থীগণের পক্ষে 10.17 ও 10.20 নং সমীকরণ দুইটির তাৎপর্য লক্ষ্য করা প্রয়োজন, অর্থাৎ  $-\Delta A =$  মোট কার্য (স্থির তাপমাত্রায়) এবং  $-\Delta G =$  নেট কার্য (স্থির চাপ ও স্থির তাপমাত্রায়)। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, পরিবর্তনের

সকল পর্যায়েই তাপমাত্রা বরাবর স্থির অপরিবর্তিত রাখিতে হইবে, কারণ অন্ত্যায় আমাদের ব্যবহৃত সমীকরণটি, অর্থাৎ  $T\Delta S = q$  (পরাবর্তন) প্রযোজ্য হইবে না। তাপ সম্পর্কিত যে একটিমাত্র পদ আমরা ব্যবহার করিরাছি, অর্থাৎ  $P\Delta V$ , তাহা হইতে বুঝা যায় যে, সিস্টেমের প্রাথমিক ও অন্তিম চাপের মান সমান হইতে হইবে, কিন্তু রূপান্তরকালে প্রয়োজন হইলে চাপ পরিবর্তন করা চলিতে পারে, যদি অবশ্য পদ্ধতিটিকে সামগ্রিকভাবে পরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করা হয়। এই বিষয়টি অতি গুরুত্বপূর্ণ এবং বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন।

**মুক্ত-শক্তি এবং রাসায়নিক সাম্যাবস্থা (Free Energy and Chemical Equilibrium) :** গিব্‌স মুক্তশক্তি  $G$ -এর সাম্যাবস্থা বিচারে বিশেষ গুরুত্ব আছে। ইহার কারণ দুইটি। প্রথমতঃ স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায় যে কোন স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতিতে  $G$ -এর মান হ্রাস পাইয়া একটি সর্বনিম্ন প্রান্তিক মানে নামিয়া আসে এবং এই অবস্থাই সিস্টেমের সাম্যাবস্থা সূচিত করে। দ্বিতীয়তঃ, সাম্যাবস্থায় পৌঁছিলে যে কোন পরাবর্ত্য পরিবর্তনে  $G$ -এর মান অক্ষুণ্ণ থাকে, অর্থাৎ,

$$\Delta G = 0 \text{ (সাম্যাবস্থায়, স্থির চাপে ও তাপ মাত্রায়)} \quad \dots \quad (10.21)$$

ইহার মূল কারণ হইল এই যে, পরাবর্ত্য পদ্ধতি সাম্যাবস্থা সূচক গতিপথ অনুসরণ করে (পৃঃ ১৯০) এবং এই প্রকার পরিবর্তনে  $\Delta H = T\Delta S$  কাবণ উভয়েই  $q_p$ -এর সমান। তরল বাষ্পের সাম্যাবস্থায় (Fig. 43) এই ব্যাপার অতি সহজেই বোঝা যায়। যদি 1 মোল তরল পরাবর্ত্যভাবে বাষ্পে পরিণত হয় তবে সিস্টেম  $\Delta H$  (লীন তাপ) তাপ শোষণ করে কিন্তু এনট্রপি  $\Delta H/T$  বৃদ্ধি পায়, সুতরাং  $\Delta G = \Delta H - T(\Delta H/T) = 0$ । রাসায়নিক সাম্যাবস্থায়ও ইহা খাটে। সুতরাং স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায় পরিবর্তনের পক্ষে আমরা লিখিতে পারি—

$$\Delta G = 0 \text{ (সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে)} \quad \dots \quad (10.21)$$

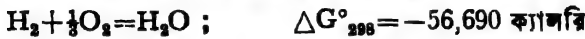
$$\Delta G = (-) \text{ ধনাত্মক (স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \quad \dots \quad (10.22)$$

$$\Delta G = (+) \text{ ধনাত্মক (অপ্রাকৃতিক পদ্ধতির ক্ষেত্রে)} \quad \dots \quad (10.23)$$

স্থির চাপে ও তাপমাত্রায় সাম্যাবস্থার গতি ও স্থিতি আলোচনার পক্ষে উপরের তিনটি সমীকরণ বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ। গিব্‌স অপেক্ষকের এই নিয়গামিতা যান্ত্রিক সিস্টেমে স্থিতি-শক্তির (potential energy) সর্বনিম্ন হওয়ার প্রবণতার অনুরূপ। মুক্ত-শক্তিকে এই হিসাবে স্থিতি-শক্তির তাপগতীয় সঙ্গোজ মনে করা যাইতে পারে। অবশ্য এই দুইটি শক্তির মূলগত পার্থক্য আছে। যান্ত্রিক শক্তি অবিভিন্ন, কিন্তু গিব্‌স মুক্ত-শক্তির এ রকম কোন রক্ষণশীলতা নাই; সেজন্য অনেক বিজ্ঞানী

ইহাকে এই বৃত্তিতে মুক্ত শক্তি আখ্যা দেওয়ার বিরোধী, তাঁহার। ইহাকে গিব্‌স অপেক্ষক বলেন।

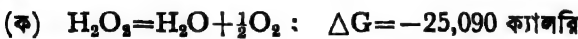
রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা এবং মুক্ত-শক্তি (Chemical Affinity and Free Energy) : 10.22 নং সমীকরণ হইতে স্পষ্ট বুঝা যায়, যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গিব্‌স মুক্ত-শক্তির পরিবর্তনই ( $\Delta G$ ) বিক্রিয়াটির পরিচালক বল, অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হইবার প্রবণতা, এবং যে-সকল পদ্ধতির ক্ষেত্রে  $\Delta G$ -এর মান ঋণাত্মক কেবল সেই পদ্ধতিগুলিই স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটিতে পারে।



এই বিক্রিয়াটির অর্থ হইল, একক বায়ুচাপ ও  $25^\circ C$  তাপমাত্রার হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের সংযোগে এক মোল পরিমাণ জল উৎপন্ন করা হইলে সিস্টেমটির মুক্ত শক্তি 56,690 ক্যালরি পরিমাণ হ্রাস পায়। অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, এই বিক্রিয়াটিকে যদি পরাবর্ত্যভাবে পরিচালিত করা হইত তাহা হইলে 56,690 ক্যালরি পরিমাণ নীট কার্য পাওয়া যাইত; সুতরাং ইহা একটি স্বতঃস্ফূর্ত বিক্রিয়া এবং প্রমাণ অবস্থার হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতার মান হইল 56,690 ক্যালরি। সুতরাং, স্থির চাপে ও স্থির তাপমাত্রায়—

$$\text{সংযোগ-প্রবণতা} = -\Delta G = w' = \text{নীট কার্য} \quad \dots \quad (10.24)$$

নিম্নলিখিত সমীকরণ দুইটির ক্ষেত্রে উপরোক্ত ধারণাটির ব্যবহারিক প্রয়োগ-পদ্ধতি দেখানো হইরাছে; এই সমীকরণ দুইটিতে হাইড্রোজেন পারক্সাইডের দুইটি বিভিন্ন বিয়োজন-পদ্ধতি এবং উহাদের গিব্‌স মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের তাত্ত্বিক মান প্রদত্ত হইরাছে।



ইহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যাইতেছে, হাইড্রোজেন পারক্সাইড কেন হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের পরিবর্তে জল ও অক্সিজেনে বিয়োজিত হইয়া থাকে।

কোন পদ্ধতির  $\Delta G$ -এর মান ঋণাত্মক হইলেই যে উহা স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হইবে তাহা নহে; ইহা বিক্রিয়াটি ঘটিবার সম্ভাব্যতা প্রকাশ করে মাত্র, যদি অবশ্য বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক অবস্থা বিক্রিয়ার অনুকূল হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ দীর্ঘদিন ধরিয়। রাখিয়া দিলেও উহার কোনরূপ লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটে না; কিন্তু কোন অনুঘটক, যথা প্লাটিনাইসড অ্যাস্বেস্টস প্রবেশ করাইবা মাত্র উহার। এত দ্রুতগতিতে পরস্পর বিক্রিয়া করে যে বিস্ফোরণ ঘটে। কিন্তু এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে  $\Delta G$ -এর মানের যদি হ্রাস না ঘটিত,

অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হইবার তাপমাত্রার সম্ভাব্যতা যদি না থাকিত, তাহা হইলে কোন অনুঘটকের উপস্থিতিতেই কোন প্রকারেই উহাদের বিক্রিয়া ঘটানো সম্ভব হইত না। বরং যাক, আমরা নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির সাহায্যে আ্যামোনিয়াম নাইট্রাইট উৎপন্ন করিতে চাই :



কোন অনুঘটক এই বিক্রিয়াটিকে ত্বরান্বিত করিতে পারে এবং এই বিক্রিয়াটি বাস্তবক্ষেত্রে রূপান্তরিত করা সম্ভব কিনা তাহা নির্ধারণের জন্য পরীক্ষা-নিরীক্ষা করা সম্পূর্ণ অনাবশ্যক ও অর্থহীন ; প্রথমেই বিভিন্ন জাত তাপীয় তথ্যাদির ভিত্তিতে  $\Delta G$ -এর মান গণনা করিয়া লক্ষ্য করা প্রয়োজন উহা ধনাত্মক না ঋণাত্মক। প্রকৃতপক্ষে এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে  $\Delta G$  ধনাত্মক এবং উহার মান যথেষ্ট অধিক ; সুতরাং খুব সহজেই পূর্বাভাস করা যাইতে পারে যে ব্যবহারিক ভিত্তিতে এই বিক্রিয়াটির সকল হইবার সম্ভাবনা খুবই স্বল্প। রাসায়নিক বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি নির্ণয়ের পদ্ধতি চতুর্দশ ও অষ্টাদশ অধ্যায়ে দ্রষ্টব্য।

**বিক্রিয়া-তাপ ও সংযোগ-প্রবণতা :** বিক্রিয়াতাপ যে সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক নহে তাহা 10.24 সমীকরণ হইতে সার্বিকভাবে বুঝা যায়। এই সমীকরণ ও  $\Delta G$ -এর সংজ্ঞা (Eqn. 10.19) হইতে সহজেই দেখান যায় যে, স্থির T ও P-তে—

$$\text{সংযোগ প্রবণতা} = -\Delta G = w' = \text{মোট কার্য} = Q_p + T\Delta S \quad \dots (10.25)$$

অর্থাৎ  $\Delta S$  যদি ধনাত্মক হয় তাহা হইলে আমরা বিক্রিয়াতাপ ( $Q_p$ ) অপেক্ষা বেশী নোট কার্য্য পাইব ; অবস্থা শৃঙ্খলা  $\rightarrow$  বিশৃঙ্খলা রূপান্তরই এই অতিরিক্ত শক্তির উৎস।  $\Delta S$  যদি ঋণাত্মক হয় তবে নোট কার্য্য  $Q_p$  অপেক্ষা কম হইবে কারণ কিছু শক্তি বিশৃঙ্খলা  $\rightarrow$  শৃঙ্খলা রূপান্তরে পরিবর্তিত হইবে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $Q_p$  ঋণাত্মক হইলেও (অর্থাৎ, তাপশোষক বিক্রিয়া হইলেও) নোট কার্য্য ধনাত্মক হইতে পারে, যদি  $T\Delta S$  যথেষ্ট ধনাত্মক হয়। ইহা হইতে পরিষ্কার বুঝা যায় যে, বিক্রিয়া-তাপ সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক হইতে পারে না, এবং বার্থেলো ও টমসেন এই ব্যাপারে ভুল অনুমান করিয়াছিলেন (পৃ: ১৮১)।  $T\Delta S$  সাধারণতঃ  $Q_p$  এর তুলনায় খুব ছোট হয় ও সেজন্য অনেক ক্ষেত্রেই  $Q_p$ কে সংযোগ-প্রবণতার পরিমাপক বলিয়া মনে হয় এবং ইহাই বার্থেলো ও টমসেনের ভুল অনুমানের জনক।

**তাপমাত্রার সহিত সর্বাধিক কার্যের পরিবর্তনঃ গিব্‌স্-হেল্মহোল্টজ সমীকরণ (Variation of Maximum Work with Temperature : Gibbs-Helmholtz Equation) :** কার্ণো চক্র হইতে প্রাপ্ত বিভিন্ন সূত্র সমীকরণটি কোন

নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ হইতে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা প্রকাশ করে এবং প্রথম সূত্রটি এই তাপের সহিত আভ্যন্তরীণ শক্তির সম্পর্ক প্রকাশ করে। সুতরাং এই দুইটি সমীকরণ হইতে শোষিত তাপ ( $q$ ) অপনয়ন করিলে আভ্যন্তরীণ শক্তি ও সর্বাধিক কার্যের পারস্পরিক সম্পর্ক পাওয়া যাইতে পারে, এবং এই সম্পর্কই গিব্‌স-হেল্মহোল্টজ সমীকরণ ( $G-H$  Equation) নামে খ্যাত।  $G-H$  সমীকরণ তিন রকমে প্রকাশ করা যায় : (i)  $Q$ -Form অর্থাৎ ধ্রুপদী (classical) Form ; (ii)  $A$ -Form, এবং (iii)  $G$ -Form।

(i) ক্লাসিকাল আকার ( $G-H$  সমীকরণ) : কার্নো চক্র হইতে

$$\text{আমরা পাই : } w_{max} = q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

( $T_2 - T_1$ ) এর মান অল্প হইলে প্রাপ্ত কার্যের মানও অল্প হইবে। এই দুইটিকে কুদ্রান্তিম রাশি (infinitesimals) দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যাইতে পারে :

$$dw_{max} = q \frac{dT}{T} \quad \text{অর্থাৎ } q = T \frac{dw_{max}}{dT}$$

প্রথম সূত্র সমীকরণে ( $\Delta E = q - w$ )  $q$ -এর এই মান বসাইলে আমরা পাই

$$\Delta E + w_{max} = T \frac{dw_{max}}{dT} \quad \dots \quad \dots \quad (10.26)$$

$w_{max}$  দুইটি চলরাশির অপেক্ষক (function of two variables) বলিয়া উল্লিখিত সমীকরণে  $dw_{max}$  স্থির আরতনে নতুবা স্থির চাপে অন্তরকলিত (differentiated) করিতে হইবে। স্থির আরতনে করিলে পাওয়া যায় (যেহেতু  $\Delta E = -Q_v$  Eqn. 8.5) :

$$(1) \quad w_{max} - Q_v = T \left( \frac{dw_{max}}{dT} \right)_V \quad \dots \quad \dots \quad (10.27)$$

সমীকরণ 10.26 এবং 10.27কে গিব্‌স-হেল্মহোল্টজ সমীকরণের ক্লাসিকাল form কিংবা  $Q$ -Form বলা যায়। এই সমীকরণ হইতে পদ্বিকার বোঝা যায় যে বিক্রিয়া-তাপ ( $Q_v$ ) ও সর্বাধিক কার্য ( $w_{max}$ ) সাধারণতঃ সমান হয় না।

(ii)  $A$ -Form (গিব্‌স-হেল্মহোল্টজ সমীকরণ) : আমরা জানি,  $w_{max} = -\Delta A$  (10.17 সমীকরণ)। সুতরাং 10.26-কে লেখা যাইতে পারে—

$$(2) \quad \Delta A - \Delta E = T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V \quad \dots \quad \dots \quad (10.28)$$

$$\text{এবং (3) } A - E = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad \dots \quad \dots \quad (10.29)$$



(iii) G-Form ( গিব্‌স্-হেল্মহোলৎজ সমীকরণ ) :

অনুরূপভাবে হির চাপ অবস্থার ক্ষেত্রে  $w_{max}$  এর পরিবর্তে  $-\Delta G + P\Delta V$  ( 10.19 নং সমীকরণ ) লিখিলে আমরা পাই :

$$(4) \Delta G - \Delta H = T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad \dots \quad (10.30)$$

$$(5) G - H = T \left( - \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad \dots \quad (10.31)$$

উপরের পাঁচটি সমীকরণকে—অবশ্য ইহার। মূলতঃ একই—গিব্‌স্-হেল্মহোলৎজ সমীকরণ বলা হয়। ইহাদের প্রতিশাস্ত হইল এই যে, বিক্রিয়াতাপ ও সর্বাধিক কার্যের মান সাধারণতঃ সমান হয় না ; ইহাদের অন্তরফল সর্বাধিক কার্যের তাপমাত্রা গুণাক্তের উপর নির্ভরশীল। রসায়নশাস্ত্রে 10.30 সমীকরণ অর্থাৎ  $\Delta G$ -Form-ই সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ।

গিব্‌স্-হেল্মহোলৎজ সমীকরণটি তাপগতি বিজ্ঞানের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণ, কারণ ইহাতে তাপগতি বিজ্ঞানের দুইটি সূত্রেরই সূচ সমন্বয় করা হইয়াছে এবং যে-কোন তাপগতীয় সম্পর্ক এই সমীকরণটি অথবা ইহার অন্য কোন ভিন্ন রূপ হইতে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। নিম্নে ( পৃঃ ২০৪ ) এই সম্পর্কে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল ( ক্লাপেরন সমীকরণ )।

আয়তন ও তাপমাত্রার সহিত হেল্মহোলৎজ মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন : মুক্ত-শক্তির সংজ্ঞাকে অন্তরকলন করিলে অনায়াসে  $dG$  কিংবা  $dA$ -এর মান পাওয়া যায়। A-এর ক্ষেত্রে V এবং T-কে, এবং G-এর ক্ষেত্রে P এবং T-কে স্বাধীন চলরাশি হিসাবে গণ্য করিতে হইবে।

$$\text{সংজ্ঞা অনুসারে : } A = E - TS \quad \therefore dA = dE - TdS - SdT$$

$$\text{প্রথম সূত্র অনুসারে, } dE = dq - PdV \quad \therefore dA = dq - PdV - TdS - SdT$$

$$\text{সমাবর্ত্য পরিবর্তনের ক্ষেত্রে } dq = TdS$$

$$\text{সুতরাং, } dA = -SdT - PdV \quad \dots \quad \dots \quad (10.32)$$

ইহাই হেল্মহোলৎজ মুক্তশক্তি (A)-এর অন্তরকলিত রূপ। দ্রষ্টব্য যে এই ক্ষেত্রে T এবং V স্বাধীন চলরাশি।

(i) তাপমাত্রা পরিবর্তনে A :

$$\text{হির আয়তনে } dV = 0 \quad \text{সুতরাং } dA = -SdT$$

$$\text{অর্থাৎ } \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S; \therefore \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = -\Delta S \quad \dots \quad (10.33)$$

লক্ষণীয় যে এন্ট্রপির মান সব সময়ে ধনাত্মক হয়, সুতরাং তাপমাত্রা বৃদ্ধির সহিত কার্যধর্মের A-এর মান হ্রাস পায়।

(ii) আন্তরতন পরিবর্তনে A :

10.32 নং সমীকরণে  $dT=0$  বসাইলে আমরা পাই—

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P ; \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial V}\right)_T = -\Delta P \quad \dots \quad (10.34)$$

তাপমাত্রা ও চাপের সহিত গিব্‌স-মুক্তশক্তির পরিবর্তনের হার :  
যেহেতু সংজ্ঞা অনুযায়ী  $G=H-TS$  এবং  $H=E+PV$  এবং যেহেতু ইহার সম্পূর্ণ অন্তরকলন যোগ্য, আমরা এই দুইটি সমীকরণকে অন্তরকলন করিয়া পাই—

$$dG=dH-TdS-SdT \quad \dots \quad (a)$$

$$\text{এবং, } dH=dE+PdV+VdP \quad \dots \quad (b)$$

$dH$  অপনয়ন করিয়া আমরা পাই—

$$\therefore dG=dE+PdV-TdS-SdT+VdP \quad \dots \quad (c)$$

এখন, প্রথম সূত্রানুযায়ী  $dE+PdV$ =শোষিত তাপ (পৃঃ ১৪০ সমীঃ ৪.৩) এবং দ্বিতীয় সূত্রানুযায়ী  $TdS$ =পরাবর্ত্যভাবে শোষিত তাপ। যেহেতু অন্তরকলন পরাবর্ত্যপন্থা নির্দেশ করে, সেহেতু আমরা  $dE+PdV$ -কে  $TdS$ -এর সহিত সমীকৃত করিতে পারি এবং এইভাবে (c) সমীকরণের  $(dE+PdV)$  ও  $TdS$ -কে অপনয়ন করিয়া দিতে পারি। অতঃপর আমরা গিব্‌স-মুক্তশক্তির অন্তরকলিত রূপ পাই,—

$$dG=-SdT+VdP \quad \dots \quad (10.35)$$

এই স্থলে  $T$  ও  $P$  হইল স্বনির্ভর চলরাশি, ; ইহা একটি অভ্যন্তরকারী সমীকরণ।

(i) তাপমাত্রা পরিবর্তন—স্পষ্টতঃই, যদি  $P$  ধ্রুবক হয় (i.e.  $dP=0$ ), তবে

$$(a) \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \dots \quad (b) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \dots \quad (10.36)$$

ইহা হইতে তাপমাত্রার সহিত মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন প্রতীয়মান হয়।

লক্ষ্য করিবার বিষয় হইল যে, যেহেতু যে কোন সিস্টেমে  $S$  (এন্ট্রপি) সর্বদা ধনাত্মক, সেহেতু 10.35 (a) নং সমীকরণটি দৃঢ়রূপে প্রমাণ করে যে, যে কোন ‘বিশুদ্ধ’ পদার্থের মুক্ত-শক্তি  $G$  তাপ মাত্রা বৃদ্ধির সহিত সব সময়েই কমিয়া যায়। ইহা হইতে প্রতীত হয় যে, আণবিক ভিত্তিতে যে কোন সিস্টেম তাপমাত্রা-বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ক্রমশঃই বেশী এলোমেলো বা অব্যবস্থিত হইয়া পড়ে। 10.35 (b) নং সমীকরণের অর্থ হইল, যির চাপে যে কোন পরিবর্তনের ক্ষেত্রে (ধরা যাক, কোন

রাসায়নিক বিক্রিয়া) তাপমাত্রার সহিত  $\Delta G$ -এর পরিবর্তনের হার ঐ বিক্রিয়ার এনট্রপি পরিবর্তনের সমান্যক হইবে।

(ii) চাপ পরিবর্তন—10.10 নং সমীকরণে  $dT=0$  বসাইলে আমরা পাই,

$$(a) \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V ; (b) \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (10.37)$$

ইহা হইতে চাপের সহিত মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন প্রতীয়মান হয়।

**ক্লাপেরন সমীকরণ ; তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তন :**  
পরস্পর-সাম্যাবস্থায় স্থিত যে কোন দুইটি দশার ক্ষেত্রে তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তন ক্লাপেরন সমীকরণ দ্বারা পাওয়া যায়। (যথা: তরল $\rightleftharpoons$ বাষ্প, কঠিন $\rightleftharpoons$ তরল, কঠিন $\rightleftharpoons$ বাষ্প, বহুরূপ (I) $\rightleftharpoons$ বহুরূপ (II), ইত্যাদি)। চাড়া বাহাড়ে তাপগতি বিজ্ঞানের বিভিন্ন প্রমাণপদ্ধতি সম্বন্ধে জ্ঞানলাভ করিতে পারে, সেইজন্য আমরা ক্লাপেরন সমীকরণ কর্ত্ত্বকটি বিভিন্ন পদ্ধতিতে প্রতিপাদন করিব। যদিও আমরা তরল $\rightleftharpoons$ বাষ্প সিস্টেম আলোচনা করিব কিন্তু এই একই প্রমাণ প্রয়োজনীয় পরিবর্তন করিয়া অন্যান্য যে-কোন দ্বি-দর্শাঘটিত সাম্যাবস্থাতে প্রয়োগ করা যায়।

(1) গিব্‌স মুক্ত-শক্তি( $G$ )-এর সাহায্যে প্রতিপাদন : স্থির তাপ-মাত্রার ও স্থির চাপে যে কোন সাম্যাবস্থার মৌলিক সমীকরণ হইল (সমীকরণ নং 10.21) —

$$\Delta G = 0 \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

$$\text{কিন্তু, } \Delta G = G_2 - G_1 ; \therefore G_2 = G_1 \quad \dots \quad \dots \quad (10.38)$$

ইহার অর্থ হইল এই যে, যখনই দুইটি দশা (যথা তরল $\rightleftharpoons$ বাষ্প) নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রার সাম্যাবস্থায় থাকে, তখন তাহাদের প্রতি গ্রাম বা প্রতি মোলে মুক্ত-শক্তির মান পরস্পর সমান। সুতরাং, যদি কোন বাষ্প $\rightleftharpoons$ তরল  $T$  তাপমাত্রা ও  $P$  চাপে সাম্যাবস্থায় থাকে, তাহা হইলে উপরের সমীকরণ অনুসারে,

$$G_v = G_l \quad \dots \quad \dots \quad (10.39)$$

বেশলে,  $G_v$  হইল বাষ্পের  $T$  তাপমাত্রার প্রতি গ্রামে মুক্ত-শক্তি এবং  $G_l$  তরলের প্রতি গ্রামে মুক্ত-শক্তি। বরাবাক, সিস্টেমটির তাপমাত্রা বাড়াইয়া

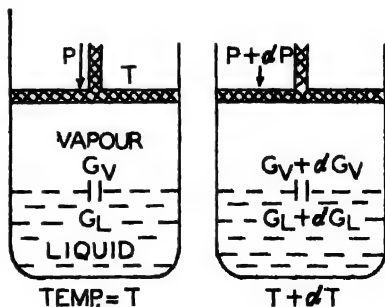


Fig. 48—তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থা

$T+dT$  করা হইল এবং তাহার ফলে চাপ বাড়িয়া  $P+dP$  হইল (Fig. 48)। এই নুতন সাম্যাবস্থার 10.26 সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যাইবে,

$$G_0+dG_0=G_1+dG_1$$

$$\therefore dG_0=dG_1 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (10.40)$$

$$\text{আমরা পূর্বে প্রমাণ করিয়াছি, } dG=-SdT+VdP \quad \dots \quad (10.35)$$

যদি বাষ্পকে 2 সূচকদ্বারা ও তরলকে 1 সূচক দ্বারা প্রকাশ কর, হয় তাহা হইলে উপরোক্ত সমীকরণ প্রতি গ্রামে প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$-S_2dT+V_2dP=-S_1dT+V_1dP \quad (10.41)$$

$$\text{অথবা, } \frac{dP}{dT} = \frac{S_2-S_1}{V_2-V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

যেহেতু, পরাবর্ত্য বাষ্পারনে  $\Delta S = \frac{l}{T}$  ( $l$  অর্থাৎ প্রতি গ্রামে লীনতাপ), সেহেতু

আমরা পাই,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_2-V_1)} \quad \dots \quad \dots \quad (10.42)$$

যদি ডাহিন দিকে উপরে ও নীচে  $M$  (=আণবিক ওজন) দিয়া গুণ করা যায় তবে আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT} = \frac{M \times l}{T(MV_2-MV_1)}; \therefore \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2-V_1)} \quad \dots \quad (10.43)$$

ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ। লক্ষণীয় যে,  $l$  প্রতি গ্রামে লীন তাপ,  $L$  মোলার লীন-তাপ,  $V$  প্রতি গ্রামের আয়তন;  $V$  মোলার আয়তন।

যেহেতু এই সমীকরণটি যে কোন দ্বি-দশাঘটিত সাম্যাবস্থার খাটে এবং যেহেতু তাপগতিবিজ্ঞানে শোষিত তাপকে সাধারণত  $\Delta H$  লেখা হয়, সুতরাং লেখা যায়—

$$\text{ক্লাপেরন সমীকরণ: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2-V_1)} \quad \dots \quad \dots \quad (10.44)$$

এই সমীকরণটি যে-কোন দশা পরিবর্তনকালে তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তনের হার প্রকাশ করে এবং এই কারণে ইহা কেবলমাত্র বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রেই নহে, পরন্তু যে-কোন অবস্থাঘটিত পরিবর্তন, যথা কঠিন হইতে তরলে রূপান্তর বা একটি বহুরূপের অপর বহুরূপে রূপান্তরের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে;  $\Delta H$  হইল এক মোল (কিছু এক গ্রাম) পদার্থের রূপান্তরকালীন শোষিত তাপ এবং  $V_2$  ও  $V_1$  হইল যথাক্রমে দ্বিতীয় ও প্রথম দশার মোলার (কিছু আণেবিক) আয়তন।

(2) হেল্মহোল্টজ মুক্ত-শক্তি(A)-এর সাহায্যে প্রতিপাদন :  
A-এর সংজ্ঞাবোধক সমীকরণকে ( $A = H - TS$ ) অন্তরকলন করিয়া সহজেই  
পাওয়া যায় (পৃঃ ২০১ দ্রষ্টব্য)

$$\left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = - \Delta S \quad \dots \quad \dots \quad (\text{সমীকরণ নং 10.33})$$

এক মোল তরলকে পরাবর্ত্যভাবে বাষ্পে পরিবর্তন করিলে, কৃত কার্যের  
সর্বোচ্চ মান,

$w_{max} = P(V_2 - V_1)$  (সমীকরণ নং 10.2) ;  $V_2 =$  এক মোল বাষ্পের  
আয়তন এবং  $V_1 =$  এক মোল তরলের আয়তন। কিন্তু আমরা জানি,  $w_{max} =$   
 $-\Delta A$  (Eqn. 10.17)

সুতরাং,  $-\Delta A = P(V_2 - V_1)$

$$\therefore \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (V_2 - V_1)$$

(i)  $(\partial \Delta A / \partial T)_V$ -এর এই মান 10.33 নং সমীকরণে বসাইলে, এবং

(ii) মনে রাখিলে যে তরল  $\rightleftharpoons$  বাষ্প-এর ক্ষেত্রে P কোনমতেই V-এর নির্ভরক  
নহে, এবং (iii)  $\Delta S = L/T$  (L = মোলার লীন তাপ), আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ।

(iii) গিব্‌স-হেল্মহোল্টজ সমীকরণ-এর সাহায্যে প্রতিপাদন—  
G - H সমীকরণের A-form হইল (সমীকরণ নং 10.28) :

$$\Delta A - \Delta E = T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V$$

এই সমীকরণ আমরা তরল  $\rightleftharpoons$  বাষ্প সাম্যাবস্থার উপর প্রয়োগ করিব।  
আমরা জানি :  $-\Delta A =$  সর্বোচ্চ কার্য,  $w_{max} = P(V_2 - V_1)$  [ এক মোল  
তরলের বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রে ] এবং প্রথম সূত্র অনুসারে :  $\Delta E = q - w$   
 $= L - w$  (L = মোলার লীন তাপ) এবং যেহেতু তরল  $\rightleftharpoons$  বাষ্পের ক্ষেত্রে  
P কোন ক্রমেই V-এর অপেক্ষক নয় অর্থাৎ  $\partial[P(V_2 - V_1)] = dP(V_2 - V_1)$  ;

$$\therefore -w - (L - w) = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1)$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad (\text{ক্লাপেরন সমীকরণ})$$

(iv) কার্ণো চক্রের সাহায্যে প্রতিপাদন—আমরা তরল ও গ্যাস সিস্টেম লইয়া একটি কার্ণো চক্র (দুইটি সমতাপীয় ও দুইটি রুদ্ধতাপীয়) কল্পনা করিতে পারি, বাহার উপরের তাপমাত্রা  $T$  ও নীচের তাপমাত্রা  $T - dT$ । যদি এক মোল তরলকে  $T$  তাপমাত্রায় বাষ্পীভূত করা হয়, তবে সেই কার্ণো চক্র Fig. 49-এর মতন দেখাইবে।  $V_2$  = বাষ্পের মোলার আয়তন ও  $V_1$  = তরলের মোলার আয়তন।  $P$ -সমতাপীয়তে এক মোল তরল  $T$ -তাপমাত্রায় তাহার সম্পৃক্ত চাপ  $P$ -তে বাষ্পীভূত করা হইল। এই পদ্ধতিতে বাষ্পের মোলার লীন তাপ  $L$ , শোষিত হইবে। তারপর রুদ্ধতাপে আয়তন বৃদ্ধি করিয়া ইহার তাপমাত্রা  $T - dT$ -তে কমাইয়া আনা হইল।

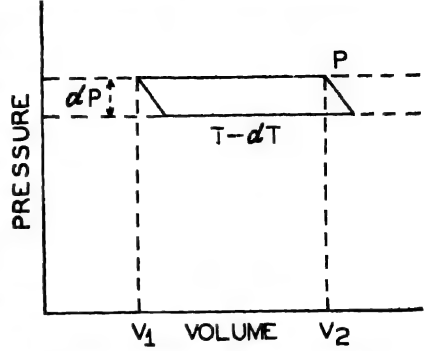


Fig. 49—তরল বাষ্প সাম্যচাপ পরিবর্তন  
(কার্ণো-চক্র সাহায্যে প্রতিপাদন)

এই তাপমাত্রায় ইহাকে ইহার সম্পৃক্ত চাপে ( $P - dP$ ) তরলে রূপান্তরিত করা হইল।

তারপর রুদ্ধতাপে সংকমন (Compression) করিয়া সিস্টেমটিকে পূর্বতন অবস্থায় আনা হইল। ইহাতে চক্র সম্পূর্ণ হইল এবং এই ক্ষেত্রে আমরা পাই—

$$\text{পরিচক কাজ, } w = \text{ABCD সাম্যান্তরিকের ক্ষেত্রফল} \\ = dP (V_2 - V_1)$$

$$\text{উচ্চ তাপ মাত্রায় শোষিত তাপ} = L$$

$$\text{কার্যকারিতা} \quad \frac{w}{L} = \frac{dP(V_2 - V_1)}{L}$$

$$\text{দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে (eqn. 10.3) কার্যকারিতা} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP(V_2 - V_1)}{L}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} ; \text{ ইহাই ক্লাপেরন সমীকরণ।}$$

জটিল্য : ইহা বিশেষভাবে লক্ষ্য করিবার বিষয় যে, উপরের চারটি প্রতিপাদন পদ্ধতি মূলতঃ একই, কারণ সকলেই দ্বিতীয় সূত্রের উপর সমান নির্ভরশীল।

রাসায়নিকদের পক্ষে প্রথম প্রমাণটি বিশেষভাবে আকর্ষণীয়, কারণ ইহাতে G ব্যবহৃত হইয়াছে এবং G-নির্ভরক তাপগতি রসায়নে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। চতুর্থ প্রমাণটি খুবই বৈশিষ্ট্যপূর্ণ, কারণ ইহা তাপগতিবিজ্ঞানের মূল ভিত্তির উপর সরাসরি প্রতিষ্ঠিত। কিন্তু সবকটি প্রমাণের বার্থার্থতা সমান।

চাপের সহিত হিমাংক, স্ফুটনাংক ও রূপান্তরী তাপমাত্রার পরিবর্তন (Change of F. P., B. P. and Transition Temperature with Pressure) : তাপমাত্রার সহিত সাম্য-চাপের পরিবর্তনসূচক 10.43 নং সমীকরণটি চাপের সহিত যে-কোন রূপান্তরী তাপমাত্রার ( গলনাংক, স্ফুটনাংক ইত্যাদি ) পরিবর্তনের ক্ষেত্রেও প্রয়োগ করা যাইতে পারে, কারণ শেষোক্ত পরিবর্তনটির মান একতাপক্ষে 10.43 নং সমীকরণটির বাম পার্শ্বের অন্ত্যোন্মাক (reciprocal) যাত্র। উদাহরণস্বরূপ চাপ প্রয়োগে বরফের গলনাংক পরিবর্তন নিয়ে গণনা করা হইল।

বরফের ঘনত্ব,  $0^\circ\text{C}=0.9168$  গ্রাম/সি. সি.  $\therefore V_1=(18/0.9168)\times 10^{-3}\text{m}^3/\text{মোল}$

জলের ঘনত্ব,  $0^\circ\text{C}=0.9998$  গ্রাম/সি. সি.  $\therefore V_2=(18/0.9998)\times 10^{-3}\text{m}^3/\text{মোল}$

গলনের লীন তাপ=80 ক্যালরি/গ্রাম  $\therefore L=18\times 80\times 4.18$  জুল/মোল

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{L} \quad (\text{ক্ল্যাপেরন সমীকরণ})$$

$V_2$ ,  $V_1$  এবং  $L$ -এর S. I. এককে উপরের মানগুলি বসাইলে আমরা পাই

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dP} &= \frac{273 \times 18[(1/0.9998) - (1/0.9168)] \times 10^{-3}}{18 \times 80 \times 4.18} \text{ ডিগ্রী/N/m}^2 \\ &= \dots \times \frac{1}{101,325} \text{ ডিগ্রী/বায়ুচাপ} \quad [\text{যেহেতু } 1 \text{ বায়ুচাপ}=101,325\text{N/m}^2] \end{aligned}$$

$$\text{সুতরাং, } \frac{dT}{dP} = -0.00745 \text{ ডিগ্রী/বায়ুচাপ}^{-1}$$

সুতরাং বরফের স্বাভাবিক গলনাংক ( $0^\circ\text{C}$ ) প্রতি একক বায়ুচাপ বৃদ্ধির জন্য  $0.00745^\circ\text{C}$  পরিমাণ হ্রাস পায়। লক্ষণীয় যে S. I. unit ব্যবহারে গণনা কত সহজ হয়।

শিক্ষার্থীগণের পক্ষে বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, বরফ→জল রূপান্তরের ক্ষেত্রে ( $V_2 - V_1$ )-এর মান ঋণাত্মক এবং এই কারণেই চাপ বৃদ্ধি করিলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায়; রুহিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে রূপান্তরের ক্ষেত্রে ইহার বিপরীত ফলাফল ঘটে। জল→বাষ্প পরিবর্তনের ক্ষেত্রে ( $V_2 - V_1$ )-এর মান ধনাত্মক এবং এই কারণেই চাপ বৃদ্ধি করিলে জলের স্ফুটনাংক বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। উপরন্তু, জলের বাষ্পীভবন কালে আরতন পরিবর্তনের মান বরফের বিগলনকালের অনুরূপ মান অপেক্ষা বহুগুণ বেশী এবং এই কারণেই লক্ষ্য করা যায়

বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিয়া দুই বায়ুচাপ করা হইলে বরফের গলনাংক এক ডিগ্রীর এক শতাংশেরও কম পরিমাণ হ্রাস পায়, অথচ চাপের অনুরূপ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে জলের স্ফুটনাংক প্রায়  $20^{\circ}\text{C}$  বৃদ্ধি পাইয়া থাকে।

**ক্লসিয়াস-ক্লাপেরন সমীকরণ (Clausius-Clapeyron Equation) :**  
 তরলের বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রে ক্লাপেরন সমীকরণটিকে অপেক্ষাকৃত সরল আকারে প্রকাশ করা যাইতে পারে। যেহেতু বাষ্পের তুলনায় তরলের নিজস্ব আয়তন নিতান্তই যল্প অতএব  $V_2$ -র তুলনায়  $V_1$ -কে অগ্রাহ্য করিয়া 10.21 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত আকারে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{TV_2}$$

এখন,  $V_2$  মোলার গ্যাসীয় আয়তন বলিয়া আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি ( $PV=RT$ ) হইতে আমরা পাই,  $V_2=RT/P$  ;  $V_2$ -র এই মান উল্লিখিত সমীকরণে বসাইয়া লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad \dots \quad \dots \quad (10.45)$$

এই সমীকরণটি ক্লসিয়াস-ক্লাপেরন সমীকরণ নামে পরিচিত।

(Note: Clausius-এর প্রকৃত উচ্চারণ ক্লাউসিয়াস, কিন্তু ইংরাজী ভাষাভাষীরা সাধারণতঃ ক্লসিয়াস বলে।)

এই সমীকরণটি নিতান্তই মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ ইহা প্রতিপাদনকালে এমন দুইটি বিষয়ের সহায়তা লওয়া হইয়াছে যাহা পূৰ্বাপুরি সঠিক নহে; প্রথমতঃ,  $V_1$ -কে অগ্রাহ্য করা হইয়াছে, এবং দ্বিতীয়তঃ, আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি ব্যবহার করা হইয়াছে। সাধারণতঃ প্রথম বিষয়টি অপেক্ষা দ্বিতীয় বিষয়টি ফলাফলকে অধিকতর প্রভাবান্বিত করে।

বাষ্পীভবনের লীন তাপ,  $L$ , তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ ধরিয়া লইলে উল্লিখিত 10.45 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতরূপে সমাকলিত করা যাইতে পারে :

$$d \ln P = L dT / RT^2$$

$$\text{অর্থাৎ, } \int d \ln P = \frac{L}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$



অর্থাৎ,  $\ln P = -\frac{L}{RT} + \text{ক্রমক} \dots \dots \dots (10.46)$

অর্থাৎ, যে-কোন তরলের বাষ্প-চাপের লগারিদম্ মানের সহিত চরম তাপমাত্রার

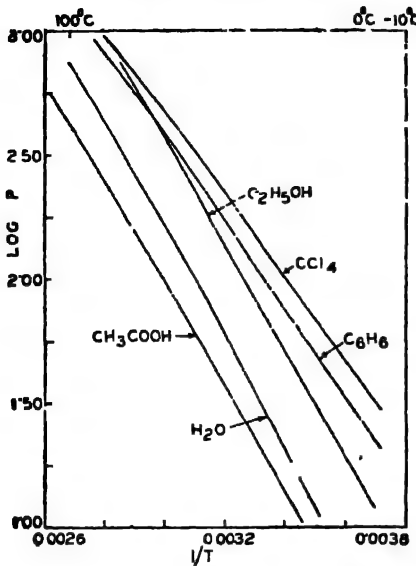


Fig. 50—তাপমাত্রার সহিত তরলের বাষ্প-চাপের পরিবর্তন (লগারিদমিক-স্কেল)

অন্ত্রোণাকের সম্পর্কের রেখাচিত্র আঁকিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (slope) মান হইবে :—  $-L/2.303R$ ।

50 নং চিত্রে কয়েকটি সাধারণ তরল পদার্থের ক্ষেত্রে  $\log P$ -এর মান  $\frac{1}{T}$ -এর আংগিক্কে বিন্দুপাত করা হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতেছে, পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রাপ্ত বিন্দুসমূহের সংযোগরেখাটি মোটামুটিভাবে সরলরৈখিক প্রকৃতিবিশিষ্ট।

$T_1$  ও  $T_2$  সীমার মধ্যে সমাকলিত করিলে নিম্নলিখিত সমীকরণটি পাওয়া যায় :

$$\log P_2 - \log P_1 = \frac{\Delta H}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots (10.47)$$

যে-কোন দুইটি তাপমাত্রার কোন তরলের বাষ্প-চাপের মান জানিলে উল্লিখিত সমীকরণটির সাহায্যে তরলটির বাষ্পীভবনের লীন তাপ গণনা করা যাইতে পারে, অথবা বিপরীতভাবে, কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রার তরলটির বাষ্প-চাপ এবং বাষ্পীভবনের লীন তাপ জানা থাকিলে অপর যে-কোন তাপমাত্রার উহার বাষ্প-চাপের মান গণনার দ্বারা পাওয়া যাইতে পারে।

প্রশ্নমালা

- (1) উদাহরণসহ পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য পরিবর্তনের পার্থক্য আলোচনা কর।
- (2) নিম্নলিখিত পরিবর্তনগুলির পরাবর্ত্যতা বা অপরাবর্ত্যতা আলোচনা কর :  
(ক)  $H_2$  ও  $O_2$ -এর মিশ্রণের বিস্তারণ।  
(খ)  $100^\circ C$  তাপমাত্রায় ও 760 মি. মি. চাপে এক মোল জলের স্টিমে রূপান্তর।

(গ) স্থির আয়তনে কোন তরলকে  $T_1$  হইতে  $T_2$  তাপমাত্রায় উত্তপ্তকরণ।

(ঘ) লেড সঙ্করকোষকে সক্রিয় বা নিষ্ক্রিয়করণ।

(ঙ)  $Cu^{++} + Zn = Zn^{++} + Cu$ , (i) বীকারে (ii) ড্যানিয়েল কোষে পরিচালিত করা হইলে উল্লিখিত রূপান্তরসমূহের ক্ষেত্রে  $\Delta H, \Delta S$  ও  $\Delta G$ -এর মানের পরিবর্তন (মনাত্মক বা ঋণাত্মক) সম্পর্কে আলোচনা কর।

(3) একটি সিলিন্ডারে রক্ষিত এক মোল পরিমাণ কোন একটি আদর্শ গ্যাসকে দুইটি পর্যায়ে 10 বায়ুচাপ হইতে 1 বায়ুচাপ অবস্থায় আনা হইল, যথা—প্রথমে 10 হইতে 5 বায়ুচাপে এবং অতঃপর 5 হইতে 1 বায়ুচাপে; তাপমাত্রা বরাবর  $27^\circ C$ -এ স্থির অপরিবর্তিত রাখা হইল। উল্লিখিত পর্যায়ে দুইটিতে কৃত কার্যের পরিমাণ গণনা কর এবং উল্লিখিত রূপান্তর-ক্রিয়াটি সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে নিষ্পন্ন করা হইলে মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইত তাহার সঠিত এই মানের তুলনা কর।

[ 31.98 ; 56.64 লিটার-বায়ুচাপ ]

(4) ইথিলীন গ্যাস ভ্যান-ডার-ওয়ালস সমীকরণ অনুসরণ করে এইরূপ অনুমানের ভিত্তিতে  $27^\circ C$  তাপমাত্রায় এক মোল ইথিলীনের 1 লিটার হইতে 100 লিটার আয়তনে সমতাপীয় ও পরাবর্ত্য সম্প্রসারণে সর্বাধিক যত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা গণনা কর। তৃতীয় অধ্যায়ে প্রদত্ত  $a$  ও  $b$ -এর মান ব্যবহার কর। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অনুরূপ কার্যের মান কত হইবে?

[ 1103 ; 113.3 লিটার-বায়ুচাপ ]

(5)  $PV^2 = RT$  সমীকরণ অনুসরণকারী কোন গ্যাসকে সমতাপীয় ও পরাবর্ত্যভাবে  $P_1$  হইতে  $P_2$  চাপে সম্প্রসারিত করিলে সর্বাধিক কত পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে তাহা গণনা কর। এবং, এই মান আদর্শ গ্যাস সমীকরণ প্রয়োগে প্রাপ্ত মানের সহিত তুলনা কর ( $P_2 \rightarrow \infty$ )।

(6) পরাবর্ত্য ইঞ্জিনের কার্যকারিতার মান নির্ণয় কর; ইহা হইতে কিরূপে এন্ট্রপির ধারণার উৎপত্তি ঘটে তাহা আলোচনা কর এবং এন্ট্রপি যে একটি অবস্থা-অপেক্ষক তাহা প্রমাণ কর। এন্ট্রপি এবং গ্যাসীয় ধ্রুবক  $R$ -এর একক কি অভিন্ন?

(7) নিম্নোক্ত বিবৃতিটির তাৎপর্য বিশদভাবে আলোচনা কর:

“বিশ্বব্রহ্মাণ্ডের এন্ট্রপি ক্রমশঃ একটি চরম মানের প্রতি অগ্রসর হইতেছে।”

(8) কোন রূপান্তর-ক্রিয়ার পরাবর্ত্য ও অপরাবর্ত্য তাপের অন্তরফলের সহিত তাপমাত্রার সম্পর্ক নির্ণয় কর।

(9) কঠিন পদার্থের বিগলন ক্রিয়ার ক্ষেত্রে ক্লাপেরন সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর।

চাপ বৃদ্ধি করিলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায়, কিন্তু বিস্ফোজ প্যারাফিন-মোমের গলনাংকের বৃদ্ধি ঘটে কেন তাহা আলোচনা কর।

(10) তাপমাত্রার কোন নির্দিষ্ট পর্যায়ে কত্রে কোন তরলের বাষ্প-চাপের পরিবর্তন জানিলে উহার বাষ্পীভবন-তাপ কিরূপে পাওয়া যাইতে পারে?

(11) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় এক মোল পরিমাণ কোন আদর্শ গ্যাসকে পরাবর্ত্যভাবে 2 বায়ুচাপে (i) সমতাপীয় ও (ii) রুদ্ধতাপীয়ভাবে সঙ্কুচিত করিলে  $q$ ,  $w$  ও  $\Delta E$ -এর মান গণনা কর ( $C_v = \frac{5}{2}R$ )।

[ $q=w=-378$  ক্যালরি ;  $\Delta E=0$  ;  $q=0, \Delta E=-w=262$  ক্যালরি]

(12) যে সকল তরলের স্ফুটনাংক যথেষ্ট কাছাকাছি তাহাদের ক্ষেত্রে চাপ পরিবর্তনহেতু স্ফুটনাংকের পরিবর্তনের মান মোটামুটিভাবে পরস্পর সমান, কিন্তু হিমাংকের পরিবর্তনের ক্ষেত্রে যথেষ্ট পার্থক্য লক্ষ্য করা যায় কেন তাহা আলোচনা কর।

(13) নিম্নলিখিত নির্ভরকগুলির মান কোন কোন অবস্থায় শূন্য হয় তাহা আলোচনা কর :  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $S$ ,  $\Delta S$  এবং  $\Delta G$ ।

## একাদশ অধ্যায়

দ্রবণ : সাধারণ আলোচনা

( Solutions : General )

এই অধ্যায়ে শুধুমাত্র সমসত্ত্ব সিস্টেমই আলোচিত হইবে। অসমসত্ত্ব দ্রবণ — যাহাকে কোলয়েড বা অবদ্রবণ বলা হয়, যথা দুধ, রক্ত, ধোয়া, তুষার (mist) ইত্যাদি—এইস্থলে আলোচ্য বিষয়সূচীর অন্তর্ভুক্ত নহে (পঞ্চম বিভাগ দ্রষ্টব্য)। আমরা সাধারণ অর্থে (সমসত্ত্ব হটক বা না হটক) মিশ্রণ শব্দটি ব্যবহার করিব এবং সমসত্ত্ব মিশ্রণকে দ্রবণ বা সংমিশ্রণ নামে অভিহিত করিব। দ্রবণে যে পদার্থটি কম পরিমাণে থাকে তাহাকে দ্রাব্য (Solute) বলে এবং অধিকতর পরিমাণের দ্রাব্যদানটিকে বলা হয় দ্রাবক (Solvent)। পরস্পর সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য দুইটি তরল বা গ্যাসের ক্ষেত্রে অবশ্য এই সংজ্ঞাটি অসার্থক ও অর্থহীন হইয়া পড়ে, কারণ উহাদের যে কোনটিকে দ্রাবক ও অপরটিকে দ্রাব্য মনে করা যাইতে পারে।

দ্রবণের প্রকারভেদ ( Different Types of Solution ) : বিভিন্ন ভৌত অবস্থার বিভিন্ন পদার্থের মিলনে দ্রবণ গঠিত হইতে পারে। নিম্নলিখিত শ্রেণীর দ্রবণগুলি সহজে তৈয়ারী করা যায় :

দ্রাবক	দ্রাব্য		
	কঠিন	তরল	গ্যাস
কঠিনে	ধাতু-সংকব, যথা : ত্রাস (পিত্তল, Zn-Cu)	পারদ/গোনা (Hg/Au)	H <sub>2</sub> /প্যালেডিয়াম
তরলে	চিনির সরবৎ; সমুদ্র জল, ইত্যাদি	জল/আলকোহল; তেল-বেঞ্জিন	কার্বনেটেড্ পানীয় : সাডা, লেমনেড্ ইত্যাদি
গ্যাসে	—	—	গ্যাস মিশ্রণ : বায়ু, H <sub>2</sub> +O

গ্যাসের মধ্যে তরলের বা গ্যাসের মধ্যে বর্ণিনের ওষুত দ্রবণ হওয়া সম্ভব নহে; অবদ্রবণ (যথা : ধোয়া, তুষার ইত্যাদি) পাওয়া যায় মাত্র।

প্রতীক, প্রথা ও সংজ্ঞা : আধুনিক ভৌতরসায়নে অধিকাংশ লেখকই দ্বিগঠক দ্রবণের ( binary solution ) গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে নিম্নলিখিত প্রতীকগুলি ব্যবহার করেন, আমরাও তাহাই করিব।

দ্রাবক = নিম্নসূচক 1 ; দ্রাব্য = নিম্নসূচক 2 ; যথা :—

$w_1$  = দ্রাবকের ওজন পরিমাণ ;  $w_2$  = দ্রাব্যের ওজন পরিমাণ :

$$w = w_1 + w_2 = \text{দ্রবণের মোট ওজন।}$$

$$V = \text{দ্রবণের মোট আয়তন (dm}^3 \text{ অর্থাৎ লিটার এককে)}$$

$$M_1 = \text{আণবিক ওজন (দ্রাবক)}; M_2 = \text{আণবিক ওজন (দ্রাব্য)}$$

$$n_1 = \frac{w_1}{M_1} = \text{দ্রাবকের মোল সংখ্যা}; n_2 = \frac{w_2}{M_2} = \text{দ্রাব্যের মোল সংখ্যা}$$

$$N = n_1 + n_2 = \text{দ্রবণের মোট মোল সংখ্যা}$$

দ্রবণের গঠন বা গাঢ়ত্ব ভৌত রসায়ন শাস্ত্রে সাধারণতঃ নিম্নলিখিত তিনটি পদ্ধতির যে-কোন একটির সাহায্যে প্রকাশ করা হয়।

(ক) মোলারিটি  $c_2$  or  $c$  = দ্রাব্যের মোল সংখ্যা (প্রতি লিটার দ্রবণে)

$$\therefore \text{মোলারিটি, (} c_2 \text{ or } c) = \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1}{V} \text{ মোল প্রতি লিটারে} \quad \dots (11.1)$$

যে সকল ক্ষেত্রে কোন প্রকার বিভ্রান্তির আশঙ্কা নাই, সেখানে আমরা  $c_2$  না লিখিয়া সোজা  $c$  প্রতীকই ব্যবহার করিব।

সুতরাং, মোলারিটি  $\times$  আণবিক ওজন = প্রতি লিটারে দ্রাব্যের ওজন (গ্রাম)

নর্মালিটি  $\times$  তুল্যাক ওজন = " " " " "

(খ) মোলালিটি,  $m_2$ ,  $m$ , অথবা  $C_m$  = দ্রাব্যের মোল সংখ্যা (1000 গ্রাম দ্রবণে)

$$\therefore \text{মোলালিটি (} m_2 \text{ or } C_m) = \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{w_1} \quad \dots (11.2)$$

মোলারিটিকে অনেক সময় আয়তন-মোলার কিংবা মোলার গাঢ়ত্ব বলা হয় এবং মোলালিটিকে অনেক সময় ওজন-মোলার কিংবা মোলাল গাঢ়ত্ব বলা হয়।

(গ) মোল-ভগ্নাংশ (Mol-Fraction,  $X$ ) =  $\frac{\text{উপাদানের নিজস্ব মোল-সংখ্যা}}{\text{দ্রবণের মোট মোল সংখ্যা}}$

$$\therefore \text{১নং উপাদানের মোল ভগ্নাংশ, } X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{N} \quad \dots (11.3)$$

$$\therefore \text{২নং " " " } X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{N} \quad \dots (11.4)$$

মোল শতাংশ (বা শতকরা মোল পরিমাণ) =  $X \times 100$

$$= \text{দ্রবণের 100 মোলের মধ্যে উপাদানটির মোল সংখ্যা} \quad \dots (11.5)$$

জ্যেষ্ঠব্য ১—মোল-ভগ্নাংশে কিংবা মোলালিটিতে প্রকাশিত গাঢ়ত্ব তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তিত হয়না; কিন্তু মোলারিটি তাপমাত্রার সহিত কিছুটা পরিবর্তিত হয়।

জ্যেষ্ঠব্য ২—ভৌত রসায়নে মোলারিটি একক বহুপ্রচলিত এবং কখন কখন ইহা  $c_2$  or  $c$  এর পরিবর্তে ডাকেট দ্বারা প্রকাশ করা হয়, যথা  $[A]$ ,  $[B]$ , ইত্যাদি।

উল্লিখিত বিভিন্ন এককে দ্রবণের গাঢ়ত্ব সম্বন্ধীয় গণনা নিম্নলিখিত উদাহরণগুলি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 1. 10 গ্রাম সোডিয়াম ক্লোরাইড জলে দ্রবীভূত করিয়া এবং প্রয়োজনীয় পরিমাণ জল যুক্ত করিয়া দ্রবণের আয়তন 100 সি. সি. করা হইল। মোলারিটি, মোলালিটি ও মোল-ভগ্নাংশ এককে দ্রবণটির গাঢ়ত্ব প্রকাশ কব ( দ্রবণটির ঘনত্ব হইল 1.05 )।

$$(i) \quad 100 \text{ সি. সি. দ্রবণে লবণের পরিমাণ} = 10 \text{ গ্রাম} = 10 \div 58.5 = 0.1709 \text{ মোল।}$$

$$\therefore \text{প্রতি লিটারে, অর্থাৎ 1000 সি. সি. দ্রবণে আছে } 1.709 \text{ মোল লবণ।}$$

$$\therefore \text{দ্রবণটির মোলাল গাঢ়ত্ব} = \text{প্রতি লিটারে মোল-সংখ্যা} = 1.709 \text{ মোল/লিটার}$$

$$= 1.709 \text{ সংকেত-ওজন/লিটার।}$$

যেহেতু NaCl-এর ভুলাৎক উহা অণবিক ওজন ( = 58.5 ) সমান, কাজেই মর্মালিটি এককে দ্রবণটির গাঢ়ত্বের মান = 1.709 গ্রাম-ভুলাৎক/লিটার।

(ii) 100 সি. সি. দ্রবণের ওজন  $100 \times 1.05 = 105$  গ্রাম; ইহার মধ্যে 10 গ্রাম ( = 0.1709 মোল ) হইল দ্রাব্য ওজন এবং 95 গ্রাম হইল দ্রাবকের ওজন।

$$\therefore \text{দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব} = \text{প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রাব্যের মোল সংখ্যা}$$

$$= \frac{0.1709}{95} \times 1000 = 1.799 \text{ মোল প্রতি 1000 গ্রাম জলে}$$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, প্রকৃতপক্ষে যদিও NaCl অণুর কোনরূপ অস্তিত্ব নাই, তথাপি মোলাল এককেই দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশ করা হইয়াছে। কিন্তু কোন কোন অতি সূক্ষ্ম যন্ত্রনবিদ এই সকল ক্ষেত্রে মোল কণাটি ব্যবহার না করিয়া তৎপরিবর্তে সংকেত ওজন কণাটি ব্যবহার করিবার পক্ষপাতী।

$$(iii) \quad 100 \text{ গ্রাম জল} = 100 \div 18 = 5.55 \text{ মোল}$$

$$10 \text{ গ্রাম NaCl} = 10 \div 58.5 = 0.1709 \text{ মোল}$$

$$\therefore \text{দ্রবণটির মোট মোল-সংখ্যা} = 5.55 + 0.1709 = 5.7209$$

$$\therefore \text{NaCl-এর মোল-ভগ্নাংশ} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.1709}{5.7209} = 0.02987$$

$$\therefore \text{জলের মোল-ভগ্নাংশ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5.55}{5.7209} = 0.97013$$

সুতরাং, সোডিয়াম ক্লোরাইডের শতকরা মোল পরিমাণ হইল 2.987 এবং জলের শতকরা মোল পরিমাণ হইল 97.013।

### A. গ্যাসের মধ্যে গ্যাসের দ্রবণ

গ্যাসীয় মিশ্রণ গঠনের কার্যকরী বল হিসাবে এন্ট্রপির ভূমিকা ( The Entropy Factor as the Driving Force in Formation of Gas Mixtures ) : দুইটি গ্যাসকে পরস্পরের সংস্পর্শে আনিলে সমসত্ত্ব মিশ্রণ গঠিত না হওয়া পর্যন্ত উহারা পরস্পরের সঙ্গে মিশ্রিত হইতে থাকে। স্পষ্টতঃই ইহা একটি

যতঃশূর্ত ঘটনা ; সুতরাং,  $\Delta G$  অবশ্যই ঋণাত্মক (—) হইবে। যেহেতু,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , এবং যেহেতু এই ঘটনার বিশেষ কোন তাপ-পরিবর্তন হয় না (অর্থাৎ,  $\Delta H = 0$ ) সেহেতু,  $T\Delta S$ , সুতরাং,  $\Delta S$  ঋণাত্মক (+) হইতেই হইবে। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, মিশ্রণ গঠনের কার্যকরী বল তাপ-যটিত নহে, ইহা এন্ট্রপি-বৃদ্ধি জনিত।

আণবিক বিচারে (২১১ পৃষ্ঠার দ্রষ্টব্য) বলা যায়, দুইটি গ্যাসের মিশ্রণ গঠনের মুখ্য কারণ হইল এই যে, স্বতন্ত্রভাবে গ্যাস দুইটির তুলনায় উহাদের মিশ্রণে অণুসমূহ অধিকতর বিশৃঙ্খল অবস্থায় থাকে। দ্রবণ প্রস্তুতির অনেক ক্ষেত্রেও এন্ট্রপির এইরূপ কার্যকরী ভূমিকা লক্ষিত হইয়া থাকে।

ডাল্টনের আংশিক চাপ সূত্র (Dalton's Law of Partial Pressure) : কোন গ্যাস-মিশ্রণের বিভিন্ন গ্যাসীয় উপাদানগুলির নিজ নিজ চাপের পারস্পরিক সম্পর্ক প্রকাশ করিবার জন্য ১৮০২ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ডাল্টন একটি সাধারণ সূত্র উদ্ভাবন করেন যাহা ডাল্টনের আংশিক চাপ সূত্র নামে পরিচিত : 'কোন গ্যাস-মিশ্রণের গ্যাসীয় উপাদানগুলি মিশ্রণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া এককভাবে থাকিলে উহার য-য পরিমাণ চাপ প্রয়োগ করিত, গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ তাহাদের সমষ্টির সমান'। সূত্রটিকে ভাষান্তরে এইভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে : 'গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ উহার গ্যাসীয় উপাদানগুলির নিজ-নিজ আংশিক চাপের সমষ্টির সমান।' গ্যাস-মিশ্রণের কোন একটি নির্দিষ্ট উপাদান মিশ্রণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া এককভাবে থাকিলে যে চাপ প্রয়োগ করিত তাহাকে ঐ গ্যাসটির আংশিক চাপ (partial pressure,  $p$ ) বলা হয়।

$$\text{অর্থাৎ, } P = p_1 + p_2 + \dots \quad (\text{ডাল্টন সূত্র}) \quad \dots (11.6)$$

$$\text{যেখানে } p_1 = X_1P ; p_2 = X_2P ; \dots \quad \dots (11.7)$$

[ 11.7 নং সমীকরণের প্রতিপাদন 11.8 নং সমীকরণে দ্রষ্টব্য ]

গ্যাসের গভীর ভিত্তিতে ডাল্টনের এই আংশিক চাপ সূত্রটি সহজেই ব্যাখ্যা করা যায়। যেহেতু যে কোন গ্যাসের মধ্যে যথেষ্ট আন্তঃআণবিক শূন্যস্থান থাকে, সেইহেতু কোন নির্দিষ্ট স্থির আয়তনে বিভিন্ন কোন গ্যাস প্রবেশ করাইলে কোনরূপ স্থানাভাব হয় না, কেবলমাত্র প্রতি সি. সি. আয়তনে মোট গ্যাসীয় অণুর সংখ্যা, এবং সেই হেতু গ্যাসীয় চাপ, বৃদ্ধি পায় যাত্র। এই তথ্যটি 51 নং চিত্রে নকশার সাহায্যে দেখানো হইয়াছে ; এই চিত্রটি হইতে সহজেই বুঝা যাইবে যে, অণু-সংখ্যার ভিত্তিতে A+B গ্যাস-মিশ্রণটি যেন A ও B গ্যাস দুইটির একত্রিত সংযুক্ত রূপ।

আংশিক চাপ গণনা ( Calculation of Partial Pressure ) : ডাল্টনের সূত্রটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ এই কারণে যে, কোন গ্যাস-মিশ্রণের ভৌত-রাসায়নিক

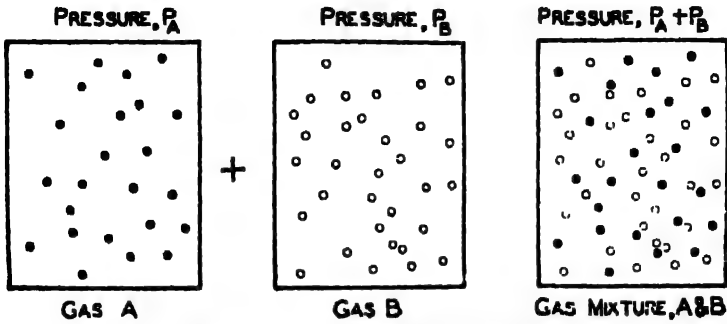


Fig. 51—গ্যাস-মিশ্রণের গভীর তত্ত্বের চিত্র

সাম্যাবস্থা ( physico-chemical equilibria ) উহার মোট চাপ দ্বারা নহে, পরন্তু গ্যাসীয় উপাদানগুলির আংশিক চাপ দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয়। দৃষ্টান্তস্বরূপ বল্যাক্স, অ্যাসক্রিয়াকালে রক্তের হিমোগ্লোবিনের অক্সিহিমোগ্লোবিনে রূপান্তরের মাত্রা বায়ুতে অক্সিজেনের আংশিক চাপের উপর নির্ভরশীল। আদর্শ গ্যাস সমীকরণ ও ডাল্টনের সূত্রের সংযুক্ত প্রয়োগে আংশিক চাপ গণনার একটি অতি সহজ পদ্ধতি পাওয়া যায়।

যদি  $V$  আয়তন গ্যাস-মিশ্রণে  $A, B, C$  ইত্যাদি গ্যাসের যথাক্রমে  $n_1, n_2, n_3 \dots$  মোল পরিমাণ থাকে এবং উহাদের আংশিক চাপ যথাক্রমে  $p_1, p_2, p_3 \dots$  ইত্যাদি হয়, তাহা হইলে ডাল্টনের সূত্র অনুসারে লেখা যায় :

$$P = p_1 + p_2 + p_3 \dots \dots \dots (i)$$

$$\text{আবার, } p_1 = n_1 RT/V ; p_2 = n_2 RT/V ; \text{ ইত্যাদি } \dots \dots (ii)$$

যেহেতু প্রত্যেকটি গ্যাসীয় উপাদান অগ্ৰাহ্য গ্যাসের উপস্থিতি-নিরপেক্ষভাবে আদর্শ গ্যাস সমীকরণটি মানিয়া চলে। অতএব

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT/V = NRT/V \dots \dots (iii)$$

এই সমীকরণে  $N$  হইল গ্যাস-মিশ্রণে বর্তমান মোট মোল-সংখ্যা।

উল্লিখিত (ii) ও (iii) সমীকরণ হইটির সহায়তায় আমরা পাই :

$$p_1 = \frac{n_1}{N} P = X_1 P ; p_2 = \frac{n_2}{N} P = X_2 P ; \text{ ইত্যাদি } (11.8)$$

$$\text{অর্থাৎ, আংশিক চাপ} = \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times \text{মোট চাপ} (11.9)$$

অর্থাৎ, গ্যাস-মিশ্রণের যে-কোন গ্যাসীয় উপাদানের আংশিক চাপ হইল ঐ উপাদানটির মোল-ভগ্নাংশ ও মিশ্রণের মোট চাপের গুণফলের সমান।



উদাহরণ ২.  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ৪ গ্রাম অক্সিজেন ও ২ গ্রাম হাইড্রোজেনের ১ লিটার আয়তন-বিশিষ্ট মিশ্রণের মোট চাপ গণনা কর।

প্রথমতঃ, ১ লিটার আয়তনে শুধুমাত্র অক্সিজেন গ্যাস আবদ্ধ থাকিলে উহার যে চাপ হইত, অর্থাৎ উহার আংশিক চাপ, গণনা করিতে হইবে। অনুরূপভাবে হাইড্রোজেনের আংশিক চাপও নির্ণয় করিতে হইবে। গ্যাস-মিশ্রণের মোট চাপ এই দুইটি আংশিক চাপের সমষ্টির সমান হইবে। এখন, অক্সিজেনের আংশিক চাপ যদি  $P_1$  হয়, তাহা হইলে  $P_1V = (g/M) RT$  সমীকরণ অনুসারে আমবা পাই :

$$P_1 \times 1 \text{ লিটার} = (4/32) \times 0.0821 \times 273 \text{ অর্থাৎ, } P_1 = 2.8 \text{ বায়ুচাপ}$$

$$\text{অনুরূপভাবে, } P_2 \times 1 \text{ লিটার} = (2/2) \times 0.0821 \times 273 \text{ অর্থাৎ } P_2 = 22.4 \text{ বায়ুচাপ}$$

$\therefore$  গ্যাস-মিশ্রণটির মোট চাপ,  $P = P_1 + P_2 = 25.2$  বায়ুচাপ। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কোন নির্দিষ্ট ওজনের ভারী গ্যাস অপেক্ষা সহ-জেন হালকা গ্যাসের আংশিক চাপ অধিক হইয়া থাকে।

**গ্যাসের গঠন প্রকাশের পদ্ধতি (Methods of Expressing Gas Composition) :** গ্যাস সংমিশ্রণের গঠন (Composition) অস্ত্রাশ্র দ্রবণের স্থায় মোলারিটি বা মোলালিটি এককে (পৃঃ ২১০) সাধারণতঃ প্রকাশ করা হয় না। ইহা

(১) আংশিক চাপ (সমীঃ ১১.১০),

কিংবা, (২) শতাংশিক আয়তন ( -- মোল-শতাংশ ) দ্বারা প্রকাশ করা হয় (সমীঃ ১১.১১ & ১১.১২)।

কোন নির্দিষ্ট গ্যাসীয় উপাদানের উপরে মিশ্রণের মোট চাপ এককভাবে প্রয়োগ করিলে ঐ উপাদানটি মিশ্রণের মোট আয়তনের শতকরা যত ভাগ অধিকার করিত তাহাকে উহার শতাংশিক আয়তন অথবা শতকরা আয়তন বলা হয়। সহজেই প্রমাণ করা যায়, কোন গ্যাস-মিশ্রণের সংগঠক যে-কোন গ্যাসের শতাংশিক আয়তন উহার শতকরা মোল পরিমাণের সমান হইবে। মোট ১০০ লিটার আয়তনবিশিষ্ট মিশ্রণের ক্ষেত্রে উল্লিখিত তথ্যটির প্রমাণ নিম্নে দেওয়া হইল।

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT/100,$$

$$\text{যেহেতু সংজ্ঞানুসারে, } P_1 \times 100 = n_1 RT; P_2 \times 100 = n_2 RT; \text{ ইত্যাদি।}$$

ধরা যাক, প্রথম গ্যাসটির শতাংশিক আয়তন হইল  $V_1$ , সুতরাং শতাংশিক আয়তনের সংজ্ঞানুসারে আমবা পাই :  $PV_1 = n_1 RT$

$$\text{অর্থাৎ, } V_1 = \frac{n_1 RT}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \times 100$$

$$= \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times 100$$

$$= \text{প্রথম গ্যাসটির শতকরা মোল-পরিমাণ (100X)}_1$$

সূত্রাং, গ্যাসের গঠন গণনা করিবার প্রধান দুইটি সূত্র :

$$(i) \text{ আংশিক চাপ} = \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times \text{মোট চাপ} \quad (11.10)$$

$$(ii) \text{ শতাংশিক আয়তন} = \text{শতাংশিক মোল পরিমাণ} \quad (11.11)$$

$$\therefore \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times 100$$

$$= \frac{\text{আংশিক চাপ}}{\text{মোট চাপ}} \times 100 \quad (11.12)$$

গ্যাস-মিশ্রণ সম্বন্ধীয় গণনাদিতে উল্লিখিত সমীকরণগুলি সর্বদাই ব্যবহৃত হয়।  
আমাকে এবং শিক্ষার্থীদের এই সমীকরণগুলি মুখস্থ করিয়া রাখা প্রয়োজন।

উদাহরণ 3. বায়ুতে ওজনভিত্তিকভাবে শতকরা 23 ভাগ অক্সিজেন ও 77 ভাগ নাইট্রোজেন আছে, উপাদান দুইটির শতাংশিক আয়তন গণনা কর।

$$\text{অক্সিজেনের মোল-সংখ্যা} = 23/32 = 0.72; \text{ নাইট্রোজেনের মোল-সংখ্যা} = 77/28 = 2.75;$$

$$\text{অক্সিজেনের মোল-ভগ্নাংশ} = 0.72/(0.72 + 2.75) = 0.208;$$

$$\text{নাইট্রোজেনের মোল-ভগ্নাংশ} = 2.75/(0.72 + 2.75) = 0.792;$$

$$\therefore \text{অক্সিজেনের শতাংশিক আয়তন} = \text{শতকরা মোল পরিমাণ} = \text{মোল-ভগ্নাংশ} \times 100$$

$$= 0.208 \times 100 = 20.8$$

$$\text{অনুরূপভাবে, নাইট্রোজেনের শতাংশিক আয়তন} = 0.792 \times 100 = 79.2$$

উদাহরণ 4. সাধারণ ক্লোরিন ( পারমাণবিক ওজন 35.46)  $^{35}\text{Cl}_2$  ও  $^{37}\text{Cl}_2$  আইসোটোপদ্বয়ের মিশ্রণ। আইসোটোপের বাসায়নিক পারমাণবিক ওজন ( chemical atomic weight ) পূর্ণ সংখ্যা  
যদিও প্রথম আইসোটোপটির শতাংশিক আয়তন গণনা কর।

ধরা যাক  $^{35}\text{Cl}_2$  আইসোটোপটির ওজনভিত্তিক ভগ্নাংশ হইল  $x$ ; তাহা হইলে আবশ্যক পাই :

$$x \times 35 + (1 - x) \times 37 = 35.46; \text{ অর্থাৎ, } x = 0.77$$

$$\therefore ^{35}\text{Cl}_2 \text{ এর মোল-ভগ্নাংশ} = \frac{x/35}{x/35 + (1-x)/37} = 0.7796$$

$$\therefore ^{35}\text{Cl}_2 \text{ এর শতাংশিক আয়তন} = \text{শতকরা মোল পরিমাণ} = 0.7796 \times 100 = 77.96\%$$

পরীক্ষামূলকভাবে আংশিক চাপ নির্ধারণ (Experimental Determination of Partial Pressure) : জ্ঞাত পরিমাণ বিভিন্ন গ্যাস মিশ্রিত করিয়া যদি দেখানো যায় যে, মিশ্রণটির পরীক্ষামূলক প্রকৃত চাপ ও আংশিক চাপ সূত্রের ভিত্তিতে গণনা-প্রাপ্ত চাপের মান সমান, তাহা হইলে ডাল্টনের সূত্রটির নির্ভুলতা সহজেই প্রতিপন্ন হয়। কিন্তু যে গ্যাস-মিশ্রণের শতকরা গঠন অজ্ঞাত, তাহার ক্ষেত্রে সংগঠক গ্যাসগুলির আংশিক চাপ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নিরূপণ করা বিশেষ সহজ ব্যাপার নহে। বিজ্ঞানী ভ্যান্ট হফ্ ( Van't Hoff ) এই মত প্রকাশ করেন যে, উহাও সম্ভব যদি অবশ্য এমন কোন পর্দার ( membrane ) সন্ধান পাওয়া যায় যাহা মিশ্রণের কোন একটি মাত্র সংগঠক গ্যাসের পক্ষে সম্পূর্ণ-প্রবেশ ( permeable )।

বাস্তবক্ষেত্রে কেবলমাত্র হাইড্রোজেন ব্যতীত অপর কোন গ্যাসের পক্ষে এইরূপ সম্পূর্ণ-প্রবেশ পর্দার সন্ধান অদ্যাপি পাওয়া যায় নাই ; উত্তপ্ত প্যালেডিয়াম ধাতু

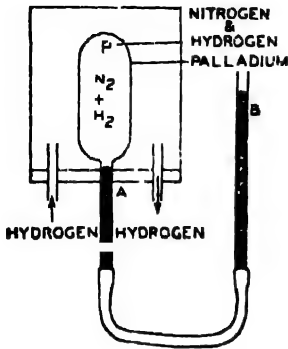


Fig. 52—গ্যাসসমূহের আংশিক চাপ

হাইড্রোজেনের পক্ষে সম্পূর্ণ-প্রবেশ। বিজ্ঞানী রামসেজের (Ramsay) উদ্ভাবিত নিয়োক্ত চমকপ্রদ পরীক্ষাটিতে গ্যাসীয় আংশিক চাপ নিরূপণ করিবার এইরূপ একটি পদ্ধতি প্রদর্শিত হইয়াছে। প্যালেডিয়াম ধাতুনির্মিত একটি ধাতব আধারে (P, 52 নং চিত্র) হাইড্রোজেন ও নাইট্রোজেনের মিশ্রণ আবদ্ধ আছে। আধারটি একটি ম্যানোমিটার যন্ত্রের সহিত সংযুক্ত থাকে এবং উহাকে উত্তপ্ত করিবার জন্য বিশেষ ব্যবস্থা আছে। এই আধারটি বাহিরে একটি প্রকোষ্ঠ দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে

যাহার মধ্য দিয়া স্বাভাবিক বায়ুচাপে হাইড্রোজেন গ্যাস প্রবাহিত করা হয়। প্যালেডিয়ামের আধারটিকে উত্তপ্ত করিলে উহার গাত্র হাইড্রোজেনের পক্ষে প্রবেশ, কিন্তু নাইট্রোজেনের পক্ষে অপ্রবেশ হইয়া পড়ে ; কাজেই উহার ভিতরে ও বাহিরে হাইড্রোজেনের চাপ ধীরে ধীরে সমান হইয়া যায়। অতএব, এই অবস্থায় ম্যানোমিটার যন্ত্রে যে চাপ পরিমিত হয় তাহা এক বায়ুচাপ ও পাত্রস্থ নাইট্রোজেনের আংশিক চাপের সমষ্টির সমান হইবে। সুতরাং, এইভাবে নাইট্রোজেনের আংশিক চাপ ও গ্যাস-মিশ্রণের প্রাথমিক মোট চাপ জানিয়া উহার অন্তরফল বাহির করিলেই হাইড্রোজেনের আংশিক চাপ জানা বাইতে পারে। এই পরীক্ষার আংশিক-প্রবেশ পর্দার (semipermeable membrane) উপযোগিতা সুস্পষ্টভাবে প্রমাণিত হয় ; অভিস্রব চাপ (osmotic pressure) সহকারী পরীক্ষাদিতে পুনরায় ইহার উল্লেখ করা হইবে।

## B. তরল পদার্থে গ্যাসের দ্রাব্যতা ( Solubility of Gases in Liquids )

গ্যাসের দ্রাব্যতা ( Solubility of Gases ) : তরল পদার্থে সকল গ্যাসই অসীমকৃত মাত্রায় দ্রবীভূত হয়। সমুদ্র, নদনদী, প্রভৃতির জলে দ্রবীভূত বায়ুমণ্ডলীয় অক্সিজেন গ্রহণ করিয়া মাছ ও অন্যান্য জলচর প্রাণীরা শ্বাসক্রিয়া নিম্পন্ন করে।

সুনির্দিষ্ট পারিপার্শ্বিক অবস্থায় কোন নির্দিষ্ট তরলে বিভিন্ন গ্যাসের যে বিভিন্ন পরিমাণ দ্রবীভূত হয় তাহা পারস্পরিক তুলনার সুবিধার্থে নির্দিষ্ট তাপমাত্রার এক

সি. সি. আয়তন কোন নির্দিষ্ট ভরলে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার বশত আয়তন ( সি. সি. ) গ্যাস দ্রবীভূত হয় তাহাকে গ্যাসটির শোষণ-গুণাংক বলা হয়। এবং ইহা

বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতা ( শোষণ-গুণাংক )

এমান চাপ ও তাপমাত্রার গ্যাসের আয়তন (সি. সি.)/দ্রাবকের আয়তন (সি. সি.)

গ্যাস	তুল		অ্যালকোহল	
	0°C	25°C	0°C	25°C
হাইড্রোজেন	0.0215	0.0178	0.0693	0.0661
নাইট্রোজেন	0.0232	0.0147	. . .	0.1312
অক্সিজেন	0.0489	0.0285	0.2237	0.2171
CO <sub>2</sub>	1.713	0.759	4.44	... ..
অ্যামোনিয়া	1300.0	.	. . .	.. ...
HCl	506.0	..	... ..	. ...

দ্রাব্যতার পরিমাপক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। দ্রাব্যতার বিচারে বিভিন্ন গ্যাসের মধ্যে যথেষ্ট পারস্পরিক বিভিন্নতা লক্ষিত হয়, কারণ দ্রাব্যতা গ্যাস ও দ্রাবকের প্রকৃতি এবং পরীক্ষাকালীন চাপ ও তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল। উপরের তালিকায় জল ও অ্যালকোহলে কয়েকটি সাধারণ গ্যাসের শোষণ-গুণাংকের মান লিপিবদ্ধ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, স্থায়ী গ্যাসসমূহের জলে দ্রাব্যতা অতি নগ্ন—প্রতি 100 সি. সি. জলে সামান্য কয়েক সি. সি. মাত্র দ্রবীভূত হয়; কিন্তু জলের তুলনায় অ্যালকোহল, বেঞ্জিন ও অ্যাসিটোনে উহার মোটামুটি 5 থেকে 10 গুণ অধিকতর দ্রাব্য।

গ্যাস ও দ্রাবকের প্রকৃতির উপরে দ্রাব্যতার নির্ভরতা (Dependence of Solubility on the Nature of Gas and Solvent) : কোন নির্দিষ্ট ভরলে বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতার বিভিন্নতা কোন সাধারণ সূত্রানুযায়ী প্রকাশ করা যায় না। অবশ্য সাধারণতঃ দেখা যায়, যে-সকল গ্যাস জলের সহিত বিক্রিয়ায় নূতন কোন যৌগ গঠন করে, যেমন NH<sub>3</sub>, অথবা জলীয় দ্রবণে যে-সকল গ্যাস আদ্যনায়িত হয় যেমন HCl, তাহারা জলে সর্বাধিক দ্রাব্য হইয়া থাকে, পক্ষান্তরে, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> প্রভৃতির স্থায়ী যে-সকল গ্যাস সহজেই তরলীভূত হয় তাহারা সাধারণ সকল দ্রাবকেই মোটামুটিভাবে দ্রাব্য হইয়া থাকে, এবং O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, প্রভৃতি স্থায়ী গ্যাসগুলি সর্বাপেক্ষা কম দ্রাব্য। সাধারণ তাপমাত্রায় প্রতি 100 সি. সি. জলে অক্সিজেন, নাইট্রোজেন প্রভৃতি গ্যাসগুলি মোটামুটি 1—2 সি.সি. পরিমাণ দ্রবীভূত হয়। অবশ্য জলে N<sub>2</sub> অপেক্ষা O<sub>2</sub> অধিকতর দ্রাব্য; এই কারণে বায়ুতে সাধারণতঃ প্রায় 21% অক্সিজেন থাকিলেও জলে দ্রবীভূত বায়ুতে অক্সিজেনের শতকরা পরিমাণ অপেক্ষাকৃত বেশী

হইয়া থাকে, প্রায় 34%। জলে অক্সিজেনের এইরূপ অধিকতর দ্রাব্যতা মাত্র ৩ অণুজলচর প্রাণীদের শ্বাসক্রিয়ার যথেষ্ট সহায়ক হইয়াছে।

আর একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য হইল, বিভিন্ন দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণে, বিশেষতঃ তড়িৎ-বিশ্লেষণ পদার্থের দ্রবণে, গ্যাস অনেক কম দ্রবীভূত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যায়, সম-আয়তন বিভিন্ন জলের তুলনায় KCl-এর অর্ধ-প্রমাণ (0.5N) দ্রবণে এবং Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-এর প্রমাণ (1N) দ্রবণে কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাস শতকরা যথাক্রমে 8.8 ভাগ ও 3.2 ভাগ কম দ্রবীভূত হয়। লবণের জলীয় দ্রবণে গ্যাসের দ্রাব্যতা হ্রাসের কারণ বোধহয় এই যে, দ্রবণের জলের কিছু অংশ আয়নসমূহের সঙ্গে ‘আর্দ্রকরণ জল’ (water of hydration) হিসাবে আবদ্ধ থাকে, এবং উহা গ্যাসের দ্রবীকরণ ক্রিয়ার অংশগ্রহণ করে না। এই ঘটনাকে অনেক সময় লবণ-অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া (salting-out effect) বলা হয়।

দ্রাব্যতার উপরে চাপের প্রভাব : হেন্রি সূত্র (Effect of Pressure on Solubility : Henry's Law) : বিভিন্ন দ্রাবকে বিভিন্ন গ্যাসের দ্রাব্যতা সম্বন্ধীয় গবেষণাদির ফলে ডাল্টনের সহকর্মী বিজ্ঞানী হেন্রি (1775-1836) গ্যাসের চাপ ও দ্রাব্যতার পারস্পরিক সম্বন্ধের একটি সূত্র আবিষ্কার করেন যাহা হেন্রি সূত্র নামে পরিচিত : স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত গ্যাসের পরিমাণ গ্যাসীয় চাপের সহিত সমানুপাতিক।

$$\text{অর্থাৎ, } g \propto P \therefore \frac{g}{P} = k \text{ (ধ্রুবক) [হেন্রী সূত্র] } \dots (11.13)$$

$g$  হইল দ্রবীভূত গ্যাসের ভর বা ওজন-পরিমাণ এবং  $P$  হইল গ্যাসটির চাপ। রাউল্ট সূত্রের (Raoult's Law) সহিত সাদৃশ্য দেখাইবার জন্য হেন্রি সূত্রটিকে অনেক সময় এইভাবে প্রকাশ করা হয় :  $X = kP$  (অন্যোদশ পরিচ্ছেদে রাউল্ট সূত্র ঘটিত 13.2 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য), অর্থাৎ রাউল্ট সূত্রটি হেন্রি সূত্রেরই একটি ভিন্ন রূপ যেখানে ধ্রুবক  $k = 1/P_0$  (80 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)।

অক্সিজেনের দ্রাব্যতা

চাপ (সেন্টিমিটার), $P$	প্রতি লিটারে দ্রবীভূত গ্যাসের ভর ; ( $w$ ) গ্রাম	$w/P \times 10^{-5}$
76.0	0.0408	53.59
61.0	0.0325	52.28
41.0	0.2220	53.14
30.0	0.0160	53.33
17.5	0.0095	54.22

গ্যাসের চাপ ও দ্রাব্যতা যত কম হয়, ততই উহা হেন্রি সূত্রটিকে অধিকতর সঠিকভাবে অনুসরণ করে। অস্ত্রান্ত আদর্শ গ্যাস সূত্রগুলির স্থান এই সূত্রটিও বাস্তব গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য। গ্যাস-মিশ্রণের বিভিন্ন গ্যাসীয় উপাদানগুলির ক্ষেত্রেও হেন্রি সূত্রটি সঠিকভাবে প্রযুক্ত হইয়া থাকে এবং এক্ষেত্রে সূত্রটি সাধারণতঃ এইভাবে প্রকাশ করা হয় :  $X_i = kP_i$ ,  $X_i$  ও  $P_i$  হইল মিশ্রণের  $i$ -তম উপাদানটির যথাক্রমে মোল-ভগ্নাংশ ও আংশিক চাপ।

**হেন্রি সূত্রের বিকল্প বর্ণনা** (Alternative Statements of Henry's Law) : গ্যাসের ভর বা ওজন-পরিমাণের পরিবর্তে উহার আয়তন ব্যবহার করিয়া হেন্রি সূত্রটিকে ভিন্নভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে। ইহা সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, হেন্রি সূত্র যদি সিদ্ধ হয়, তাহা হইলে কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে  $P$  চাপে যদি  $V$  আয়তন পরিমাণ আদর্শ গ্যাস দ্রবীভূত হয়, তবে চাপ বৃদ্ধি করিয়া  $2P$ , ও  $3P$  যাহাই করা হউক না কেন দ্রবীভূত গ্যাসের আয়তন ( $V$ , পরিবর্তিত চাপে) অপরিবর্তিতই থাকিবে।

প্রমাণ : গ্যাস সমীকরণ অনুসারে আমরা পাই :  $PV = (g/M)RT$  অর্থাৎ,  $V = \left(\frac{g}{P}\right) \frac{RT}{M}$  এখন,  $g$  নূন্য সূত্র অনুসারে  $g/P =$  ধ্রুবক  
সুতরাং,  $V =$  ধ্রুবক [হেন্রি সূত্র ; দ্রব্য প্রকাশভঙ্গী] ... ... (11.14).

অতএব, হেন্রি সূত্রটিকে ভাষান্তরে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : স্থির তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন যে-কোন তরলে দ্রবীভূত কোন গ্যাসের আয়তন উহার চাপের উপর নির্ভরশীল নহে।

যেহেতু গাঢ়তা চাপের সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু হেন্রি সূত্রটিকে নিম্নলিখিত ভাবেও প্রকাশ করা যাইতে পারে : দ্রবীভূত ও গ্যাসীয় দশায় কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের গাঢ়তার অনুপাত হইল একটি ধ্রুবক রাশি। বীজগাণিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে :

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{ধ্রুবক} . [\text{হেন্রি সূত্র, তৃতীয় প্রকাশভঙ্গী}] \dots \dots (11.15)$$

এই সমীকরণে  $C_1$  ও  $C_2$  হইল যথাক্রমে গ্যাসীয় ও তরলে দ্রবীভূত দশায় কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের গাঢ়তা। উল্লিখিত তথ্যটি হেন্রি সূত্র হইতে সহজেই প্রতিপন্ন হয়, কারণ গাঢ়তা চাপের সহিত সমানুপাতিক। হেন্রি সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করিলে উহা সকল দ্বি-দশা সিস্টেমে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং নার্নস্ট বণ্টন সূত্রের সহিত (পৃঃ ২৪৫) কার্যতঃ এক হইয়া যায়।

**হেন্রি সূত্রের পরিপ্রেক্ষিতে বিভিন্ন সাধারণ ঘটনাবলী** (Common Phenomena in the light of Henry's Law) : সাধারণ বাতাসিত পানীর

জলের (সোডা, লেমনেড্ ইত্যাদি) বোতলে চাপশিষ্ট কার্বন ডাইঅক্সাইড থাকে। বোতলের ছিপি খুলিয়া চাপ হ্রাস করিলে ভিতরের জল আর সম্যক কার্বন-ডাই অক্সাইড দ্রবীভূত অবস্থায় ধরিত। রাখিতে পারে না, কারণ চাপ হ্রাস পাইয়াছে; কাজেই অধিকাংশ গ্যাস দ্রবণ হইতে অতি দ্রুত বুদবুদের আকারে নিষ্কাশিত হয় এবং পানীর জলটি একটি বিশেষ উপভোগ্য চেহারা ও আনন্দ প্রাপ্ত হয়।

ডুবুরীগণ এবং জলের নীচে কর্মরত শ্রমিকরা চ্যুপশিষ্ট বায়ুপূর্ণ আধারের মধ্যে থাকে এবং ইহার কলে বায়ুর গ্যাসীয় উপাদানগুলি তাহাদের দেহের রক্ত ও চর্বি-জাতীয় উপাদানের (lipids or fats) মধ্যে অধিকতর মাত্রায় দ্রবীভূত হয়। দেহাভ্যন্তরে নাইট্রোজেনের বর্ধিত গাঢ়ত্বের দরুণ স্নায়ুতন্ত্রগুলির ক্রিয়া বাহ্যত হয় এবং এক প্রকার অস্বস্তিকর অবসাদের ভাব আসে। অধিকন্তু, ডুবুরীরা জলের উপরে মুক্তবায়ুতে উঠিয়া আসিলে সহসা চাপ হ্রাস পায় এবং হেন্‌রি সূত্রানুযায়ী নাইট্রোজেনের দ্রাব্যতা হ্রাস পাইবার ফলে অতিরিক্ত গ্যাস বুদবুদ আকারে দ্রুত নির্গত হইয়া রক্ত সংবহনতন্ত্রের কৈশিক নালিকাগুলির অভ্যন্তরে গুরুতর চাপ সৃষ্টি করে এবং অনেক ক্ষেত্রে মারাত্মক বিপত্তি ঘটায়। কয়েক বৎসর পূর্বে উডিয়ান্ন হীরাবুর্ন বীথ নির্মাণকালে এইরূপ একটি বিপর্যয়ের ফলে প্রায় পঞ্চাশ জন কর্মীর শোচনীয় মৃত্যু ঘটে। এই সকল কর্মী নদীগর্ভে ডুবুরী-প্রকোষ্ঠে কর্মরত থাকাকালীন আকস্মিকভাবে প্রকোষ্ঠটির বায়ুরোধক ছিদ্রমুখ খুলিয়া গিয়া উহা হইতে বায়ু বাহির হইয়া যায় এবং অভ্যন্তরস্থ বায়ুচাপ সহসা হ্রাস পাইয়া উল্লিখিত তথ্যানুসারে শ্রমিকদের শোচনীয় পরিণতি ঘটে। এইজন্য জলের নীচে উচ্চ চাপশিষ্ট অবস্থায় কাজ করিতে হইলে আবদ্ধ প্রকোষ্ঠে বায়ুর পরিবর্তে অক্সিজেন ও হিলিয়ামের মিশ্রণ ব্যবহার করা সুত্বযুক্ত; কারণ হিলিয়াম নাইট্রোজেন অপেক্ষা কম দ্রাব্য ও অধিকতর ব্যাপনক্ষম (diffusible)। এতদ্ব্যতীত প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরীণ গ্যাসীয় চাপ ধীরে ধীরে হ্রাস করিবার ব্যবস্থা রাখা প্রয়োজন, বাহ্যতে দেহের তরলাংশে দ্রবীভূত অতিরিক্ত গ্যাস সহসা দ্রুতগতিতে বুদবুদরূপে নিঃসৃত হইয়া বিপদ ঘটাইতে না পারে।

হেন্‌রি সূত্রের সীমাবদ্ধতা (Limitation of Henry's Law): যে সকল গ্যাসের দ্রাব্যতা অতি স্বল্প, তাহাদের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি যথেষ্ট সঠিকভাবে থাকে। অ্যামোনিয়া, হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড, প্রভৃতি যে সকল গ্যাস জলে অধিক মাত্রায় দ্রবীভূত হয়, তাহাদের ক্ষেত্রে কোন চাপেই এই সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না। এই সকল ক্ষেত্রে অসঙ্গতির মূল কারণ হইল যৌগ গঠন, সংযোজন বা বিয়োজন; এবং সূত্রটির উপযুক্ত সংশোধন আবশ্যক। কিন্তু ইহা সত্ত্বেও এমন অনেক উদাহরণ লক্ষ্য করা যায় যেখানে সূত্রটি ত্রুটিপূর্ণ বলিয়া মনে হয়, কিন্তু উল্লিখিত সাধারণ নীতিসমূহের ভিত্তিতে এইরূপ ত্রুটির কারণ ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয় না।

**তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন (Variation of Solubility with Temperature) :** তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে গ্যাসের দ্রাব্যতা সাধারণতঃ অতি দ্রুত হ্রাস পায় ; ইহা কঠিন বা তরল দ্রাব্যের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত । ল্য শ্যাতেলিয়ার উপপাদ্য ( Le Chatelier's theorem ) অনুসারে এইরূপ হওয়াই স্বাভাবিক, কারণ নিম্নোক্ত গ্যাসের দ্রবীভবনকালে সাধারণতঃ তাপ শোষিত হয়। থাকে । হেনরি সূত্র পুরাপুরি প্রযোজ্য ও কার্যকরী হইলে বলা যাইতে পারে, মুক্ত বায়ুতে ফুটাইলে তরল হইতে গ্যাস অবশ্যই বিমুক্ত হইবে। অবশ্য, কোন কোন ক্ষেত্রে ইহার ব্যতিক্রমও ঘটে, যেমন—স্থির ফুটনাংক-মিশ্রণ (Constant boiling mixture) বাহা বিতৃপ্ত পদার্থের দ্বারা কোন একটি সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় অপরিবর্তিতভাবে বাষ্পীভূত হয় ( ২৩৬ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য ) ।

### C. কঠিন পদার্থে গ্যাসের দ্রবণ ( Solution of Gases in Solids )

**সাধারণ আলোচনা ( General ) :** কঠিন পদার্থের মধ্যে গ্যাসের দ্রাব্যতা অতি অল্প এবং যে কোন নির্দিষ্ট কঠিন পদার্থে সাধারণতঃ একটি বা দুইটি গ্যাস অতি স্বল্প পরিমাণে উচ্চ তাপমাত্রায় দ্রবীভূত হইতে পারে ; অথবা একেবারেই পারে না ।

ক্ষেত্রবিশেষে অবশ্য কোন-কোন কঠিন পদার্থে কোন-কোন গ্যাসের দ্রাব্যতা যথেষ্ট বেশী হইতে দেখা যায় । ইহার প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত হইল প্যালেডিয়াম ধাতু, বাহাতে নিজ আয়তনের বহুগুণ বেশী আয়তন হাইড্রোজেন দ্রবীভূত হইতে পারে ( 0°C তাপমাত্রায় প্রায় 1000 গুণ ) । এই ঘটনাটি যথেষ্ট বৈশিষ্ট্যপূর্ণ এই কারণে যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে দ্রাব্যতা হ্রাস পায় । অনেক বিজ্ঞানী অনুমান করেন যে, গ্যাসটি ধাতুটির সঙ্গে মিলিয়া কোন একটি অস্থায়ী যৌগ গঠনের ফলেই এই প্রকার অতিমাত্র দ্রাব্যতার সৃষ্টি হয় ।

কোন-কোন মুসৃক্ষসে রক্তবহন ( porous ) কঠিন পদার্থের অত্যধিক আয়তন পরিমাণ গ্যাস গ্রহণ করিবার এক আশ্চর্য ধর্ম লক্ষ্য করা যায় এবং এইভাবে গৃহীত গ্যাস সাধারণতঃ কঠিন পদার্থটির কেবলমাত্র বহিস্তলেই সীমাবদ্ধ থাকে, ভিতরে প্রবেশ করে না । সাধারণ দ্রবণ পদ্ধতি হইতে ইহার প্রভেদ বুঝাইবার জন্য ইহাকে **অভিশোষণ ( adsorption )** বলা হয় এবং পক্ষম খণ্ডে এই বিষয়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে ।



## D. তরলের মধ্যে তরলের দ্রবণ (Solution of Liquids in Liquids)

বিভিন্ন তরলের পারস্পরিক মিশ্রণ-যোগ্যতা (Mutual Miscibility of Liquids) : সাধারণভাবে বলা যায়, অনুরূপ গঠনের তরলসমূহ পরস্পর মিশ্রণ-যোগ্য, যথা জল ও অ্যালকোহল, পেট্রোলিয়াম ও প্যারাফিন, পারদ ও অক্সিজেন বাতাস প্রভৃতি। সাধারণতঃ জল, অ্যালকোহল ইত্যাদি সমাবর্তক তরল—যাহারা যুক্ত-অণু (associated) প্রকৃতিবিশিষ্ট, যাহারা আয়নসম্মম দ্রাবকরূপে কাজ করে এবং যাহাদের ডিফিরেন্স গুণাংকের (dielectric constant) মান যথেষ্ট অধিক—তাহাদের একটি বিশেষ শ্রেণীভুক্ত মনে করা যাইতে পারে এবং এই শ্রেণীর তরলসমূহ পরস্পরের সহিত সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হইয়া থাকে। পক্ষান্তরে, সম্পূর্ণ প্যারাফিন গোষ্ঠীর অসমাবর্তক তরলসমূহ—যাহাদের অণুতে কোনরূপ অবশিষ্ট ডিফিরেন্স থাকে না, যাহারা যুক্ত-অণু (unassociated) প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং যাহারা আয়ন-সম্মম দ্রাবক নহে—তাহাদের একটি পৃথক শ্রেণীভুক্ত করা যাইতে পারে; এই শ্রেণীর তরল পরস্পরের সঙ্গে মিশে, কিন্তু উল্লিখিত প্রথম শ্রেণীর তরলের সহিত সাধারণতঃ মিশ্রিত হয় না। উল্লিখিত গোষ্ঠী দুইটি শ্রেণী বিভাগের দুইটি প্রান্তিক সীমা নির্দেশ করে এবং এই দুই শ্রেণীর মধ্যবর্তী ধরণের যাবতীয় বিভিন্ন প্রকার তরলের অস্তিত্ব বর্তমান। [সমাবর্তক ও অসমাবর্তক অণুর সংজ্ঞার জন্য ১২৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য]।

পারস্পরিক দ্রাব্যতার বিচারে নিম্নলিখিত তিন প্রকার তরল-জুটির পরিচয় পাওয়া গিয়াছে :

- (i) পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি ; যথা : জল — অ্যালকোহল, জল — সালফিউরিক অ্যাসিড, ইত্যাদি।
- (ii) আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি ; যথা : ইথার — জল, ফেনল — জল অ্যালকোহল — কেরোসিন, অ্যানিলিন — হেক্সেন, ইত্যাদি।
- (iii) পরস্পর বস্তুতঃ অদ্রবণীয় তরল-জুটি ; যথা : মারকারি — জল, নাইট্রোবেঞ্জিন — জল, ইত্যাদি।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ‘বস্তুতঃ অদ্রবণীয়’ বলিতে পুরাপুরি মিশ্রণ দ্রাব্যতা বুঝায় না এবং সম্পূর্ণ বিভিন্ন ধরণের দুইটি তরলের ক্ষেত্রেও, যথা মারকারি ও জল, পারস্পরিক দ্রাব্যতা অতি সামান্য হইলেও পরিমাপযোগ্য। দেখা গিয়াছে যে,  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার প্রতি লিটার জলে প্রায়  $3 \times 10^{-7}$  মোল (অর্থাৎ  $6 \times 10^{-5}$  গ্রাম) মারকারি দ্রবীভূত হয়।

পরস্পর আংশিক দ্রবণীয় তরল-জুটি (Partially Miscible Liquid Pairs) : এই শ্রেণীর তরল-জুটির কয়েকটি চমকপ্রদ বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায় ; নিয়ে কয়েকটি প্রতিনিধিমূলক সিস্টেম আলোচিত হইল। ইহাদের মধ্যে ক-শ্রেণী বেশ সহজলভ্য।

(ক) সিস্টেম : জল-ফেনল : জলের মধ্যে ধীরে ধীরে ফেনল যুক্ত করিলে সমস্ত সম্পৃক্ত দ্রবণ উৎপন্ন না হওয়া পর্যন্ত ফেনল দ্রবীভূত হইতে থাকে ; অতঃপর আরও ফেনল যুক্ত করিলে অমিশ্রিত দুইটি পৃথক স্তর গঠিত হয়। নিম্নবর্তী স্তরটি ফেনলের মধ্যে জলের সম্পৃক্ত দ্রবণ (অধিক-ফেনল-ঘটিত দশা) এবং উপরিস্থিত স্তরটি জলের মধ্যে ফেনলের সম্পৃক্ত দ্রবণ (অধিক-জল-ঘটিত দশা)। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় এই স্তর দুইটির গঠন সুনির্দিষ্ট হইয়া থাকে ( দশা-সূত্র :  $C=2, P=3 ; \therefore F=1$  অনুযায়ী তাপগতির বিচারে এইরূপ হইতে বাধ্য )। এই অবস্থার আরও ফেনল যুক্ত করিলে স্তর দুইটির গঠনের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না, কেবল নিম্নবর্তী স্তরের আয়তন বৃদ্ধি পায় এবং উপরিস্থিত স্তরের আয়তন হ্রাস পায় মাত্র। এইভাবে ক্রমান্বয়ে ফেনল যুক্ত করিতে থাকিলে অবশেষে উপরিস্থিত স্তরটির অস্তিত্ব সম্পূর্ণ লোপ পায় এবং কেবল নিম্নবর্তী স্তরটি অবশিষ্ট থাকে, বাহা প্রকৃতপক্ষে ফেনলের মধ্যে জলের সম্পৃক্ত দ্রবণ মাত্র।

উল্লিখিত সিস্টেমের তাপমাত্রা-গঠন নক্সা 53নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গঠন-নির্দেশক এমন দুইটি বিন্দুর সাফাৎ পাওয়া যায়,

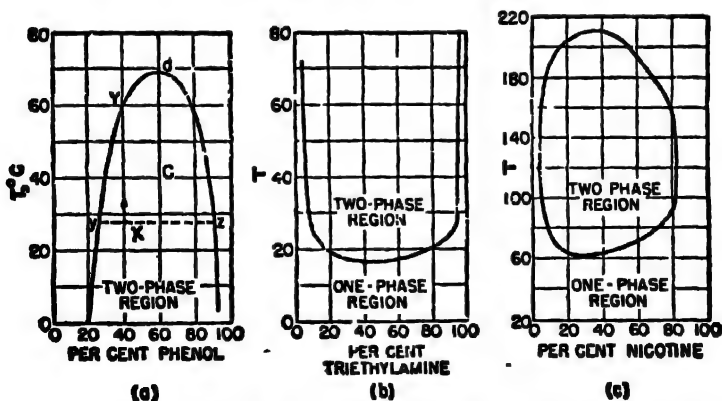


Fig. 53, 54 ও 55.—দ্বি-তরল মিশ্রণের পারস্পরিক মিশ্রণ-যোগ্যতা চিত্রের তিনটি প্রকারভেদে বাহার একটি অপরটি ফেনল-বহুল দশাটির (y) ও অপরটি ফেনল-দ্রবণ দশাটির (z) গঠন নির্দেশ করে। যে-কোন সমান্তরাল রেখা লৈখিক নক্সাটিকে দুইটি বিন্দুতে ছেদ করে বাহারী ঐ তাপমাত্রায় পরস্পর সাম্যাবস্থার স্থিত দশা দুইটির (সমযোগী দশা, conjugate

phases) গঠন প্রকাশ করে।  $yz$  এইরূপ একটি রেখা এবং  $y$  ও  $z$  বিন্দুদ্বয় বক্রাক্রমে ঐ দুইটি সমযোগী দশার গঠন নির্দেশ করে।  $yz$  রেখাটিকে বলা হয় অনুবন্ধনী রেখা বা বন্ধন-রেখা (Tie-line)। তাপমাত্রা ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধি করিলে পৃথক দশা দুইটির গঠন পরস্পরের ক্রমশঃ নিকটবর্তী হইতে থাকে ; অবশেষে  $d$  তাপমাত্রায় ( $68.4^{\circ}\text{C}$ ) উহার পরস্পর সম্পূর্ণ এক হয় এবং এইভাবে একটি আবদ্ধ বক্ররেখা পাওয়া যায়।  $d$  বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রাটিকে বলা হয় সিস্টেমটির সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা (Critical Solution Temperature) ; এই তাপমাত্রার উর্ধ্বে জল ও ফেনল যে-কোন অনুপাতে মিশ্রিত করিলে সম্পূর্ণ সমসত্ত্ব দ্রবণ উৎপন্ন হয়।

(খ) সিস্টেম ; ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন—জল : এই সিস্টেমটির আচরণ পূর্বোল্লিখিত সিস্টেমের আচরণের সম্পূর্ণ বিপরীত ( $54$  নং চিত্র)। এই ক্ষেত্রে  $18^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার নিম্নে তরল দুইটি যে-কোন অনুপাতে পরস্পর মিশ্রিত হয়, কিন্তু এই তাপমাত্রার উর্ধ্বে অমিশ্রিত দুইটি পৃথক স্তর উৎপন্ন হয়। সুতরাং, দশা দুইটির গঠন ও তাপমাত্রা নির্দেশক বক্ররেখাটির নীচের অংশটি ছেদবিহীন হইবে এবং সর্বনিম্ন বিন্দুটি দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রাকে বলা হয় সর্বনিম্ন সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা (lowest critical solution temperature)। অ্যামিন ও ইথার শ্রেণীর অনেক যৌগ এবং মিথাইল ইথাইল কিটোন (MEK) জলের সহিত দ্রবণ গঠনের ব্যাপারে এইরূপ আচরণ করে।

(গ) সিস্টেম ; নিকোটিন—জল : এই সিস্টেমটির একটি আকর্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হইতেছে এই যে, এই ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা-রেখাটি সম্পূর্ণ আবদ্ধ প্রকৃতিবিশিষ্ট। এই সিস্টেমের উচ্চতর সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা ( $208^{\circ}\text{C}$ ) এবং নিম্নতর সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা ( $60.8^{\circ}\text{C}$ ) উভয়েরই অস্তিত্ব আছে। তাপমাত্রার এই দুইটি প্রান্তিক সীমার মধ্যবর্তী অবস্থায় তরল-দুটিটি দুইটি স্তরে পৃথকীকৃত হয়, বাহার একটি হইল জলে নিকোটিনের দ্রবণ ও অপরটি নিকোটিনে জলের দ্রবণ। তাপমাত্রার উল্লিখিত গভীর বাহিরে তরলদ্বয় পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য (Fig. 55)।

এই সিস্টেমটি সম্পর্কে একটি আকর্ষণীয় তথ্য হইল উহার সংকট দ্রবণ তাপমাত্রার উপরে চাপের প্রভাব। সিস্টেমটির উপর প্রযুক্ত চাপ বৃদ্ধি করিলে উহার সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা দুইটি পরস্পরের নিকটবর্তী হইতে থাকে ; আবদ্ধ দ্রাব্যতা-রেখাটির ক্ষেত্রকল ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং অবশেষে অতি উচ্চ চাপে উহা সম্পূর্ণ লোপ পায় এবং এই অবস্থায় তরল দুইটি যে-কোন তাপমাত্রায় পরস্পর পুরাপুরি মিশে।

## আংশিক পাতন ( Fractional Distillation )

**সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল-জুটি ( Completely Miscible Liquid Pairs )** :—জৈব তরল পদার্থের ক্ষেত্রে পরস্পর আংশিক মিশ্রণযোগ্যতা অপেক্ষা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্যতা অনেক বেশী লক্ষ্য করা যায়। বস্তুতঃপক্ষে, যে কোন দুইটি তরলের আংশিক মিশ্রণযোগ্যতা ধর্ম কিছুটা অস্বাভাবিক বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে, কারণ রাউল্ট সূত্র হইতে কেবলমাত্র অতি মাত্রায় ধনাঙ্ক বিচ্যুতির ফলেই এইরূপ অবস্থার উদ্ভব হইতে পারে (১০ অধ্যায় স্রষ্টব্য)। রাসায়নিকগারে বা শিল্পক্ষেত্রে অনেক সময়েই দুই বা ততোধিক তরলের সমসত্ত্ব মিশ্রণ হইতে উহার উপাদানগুলিকে পাতনক্রিয়ার সাহায্যে পৃথক করিবার প্রয়োজন দেখা দেয়। এইরূপ আংশিক পাতনক্রিয়ার মূলগত নীতিসমূহ নিয়ে আলোচনা করা হইল।

**বিভিন্ন প্রকার তরল-জুটি ; বাষ্পাচাপ বনাম গঠন রেখা ( Type of Liquid Pairs : Vapour Pressure *versus* Composition Curves )** : ধরা যাক, A ও B দুইটি তরলের একটি মিশ্রণ রহিয়াছে। যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় মিশ্রণটির উপস্থিত বাষ্প A ও B উভয়েরই বাষ্প মিশ্রিত থাকে, অর্থাৎ মিশ্রণটির মোট বাষ্পাচাপ হইল A ও B উভয় তরলের বাষ্পের উপস্থিতির দ্রুত সৃষ্ট যৌথ চাপের ফল। মোট বাষ্পাচাপ যদি P হয়, তাহা হইলে P-এর মান অবশ্যই তাপমাত্রা ও মিশ্রণের গঠন উভয়ের উপরেই নির্ভরশীল হইবে। এখন, তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া যদি আমরা মিশ্রণটির গঠনের ( যাহা সাধারণতঃ মোল-ভগ্নাংশ X দ্বারা প্রকাশ করা হয় ) বিভিন্নতার আপেক্ষিকে P-এর মান বিন্দুপাত করি, তাহা হইলে সাধারণতঃ ভিন-প্রকার P-X রেখা পাওয়া যায় যাহা নিয়ে আলোচনা করা হইয়াছে।

(ক) I-শ্রেণী, বা স্বাভাবিক মিশ্রণ : ইহা সর্বাপেক্ষা সরল ধরণের মিশ্রণ ; এই প্রকার মিশ্রণের বিস্তৃত উপাদানগুলির বাষ্পাচাপ যুক্ত করিলে যে P-X চিত্রলেখ পাওয়া যায় তাহার আকৃতি সরলরৈখিক, অথবা সামান্ত বক্রতাবিশিষ্ট হইয়া থাকে ( 56 নং চিত্র )। আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট বা প্রায় তদনুরূপ যে সকল মিশ্রণ রাউল্ট সূত্রটিকে মোটামুটিভাবে মানিয়া চলে তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ চিত্রলেখ পাওয়া যায়। যে সকল যৌগের রাসায়নিক প্রকৃতি অনুরূপ, তাহাদের ক্ষেত্রে এইরূপ আচরণ পরিলক্ষিত হয়। এই ধরণের তরল-জুটির উদাহরণ হইল মিথাইল অ্যালকোহল—জল, বেনজিন—হেক্সেন,  $\text{CCl}_4$ — $\text{SiCl}_4$ , ইথাইল অ্যাসিটেট—ইথাইল প্রোপায়োনেট, নাইট্রোজেন - অক্সিজেন, আর্গন - নিয়ন, ইত্যাদি।

(খ) II-শ্রেণী, বা সর্বনিম্ন-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ : এই বিধীর প্রকার ভরল-মিশ্রণের বাষ্পচাপ-নির্দেশক  $P-X$  চিত্রলেখতে কোন একটি সর্বোচ্চ বিন্দু ( $M$ ) লক্ষ্য করা যায়। অ্যালকোহল - জল, প্রোপাইল অ্যালকোহল - জল, ইত্যাদি এই ধরনের ভরল মিশ্রণের দৃষ্টান্ত (২৩৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)।

(গ) III-শ্রেণী, বা সর্বোচ্চ-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ : তৃতীয় প্রকার বাষ্পচাপ চিত্রলেখতে ( $P$  vs  $X$ ) কোন একটি সর্বনিম্ন বিন্দু ( $M'$ ) পরিলক্ষিত হয়। এই ধরনের ভরল-মিশ্রণের দৃষ্টান্ত হাইল নাইট্রিক অ্যাসিড - জল,  $HCl$  - জল ইত্যাদি (২৩৬ পৃষ্ঠার তালিকা দ্রষ্টব্য)।

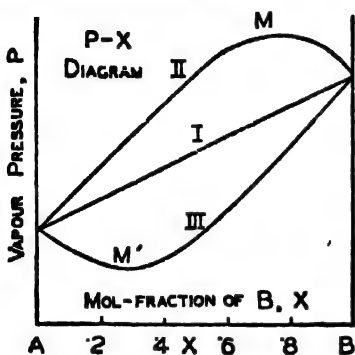


Fig. 56—তিন প্রকার বাষ্পচাপ গঠন রেখা ( $P-X$ )

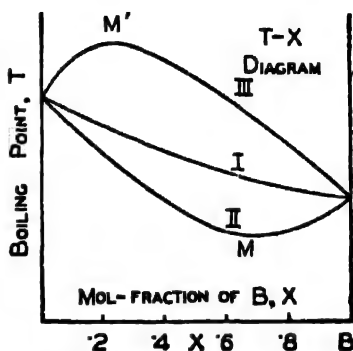


Fig. 57—স্ফুটনাংক-গঠন রেখার তিনটি প্রকারভেদ ( $T-X$ )

**স্ফুটনাংক বনাম গঠন রেখা (Boiling Point versus Composition Curve) :** বিভিন্ন ভরল-মিশ্রণের স্ফুটনাংক-গঠন লেখচিত্রের ( $T$  vs  $X$ ) সাহায্যেও উহাদের উল্লিখিতরূপ শ্রেণীবিভাগ করা যাইতে পারে (57নং চিত্র)। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন ভরল-মিশ্রণ তখনই ফোটে যখন উহার  $P$ -এর মান বাহ্যিক চাপের সমান হয়, বাহার মান সাধারণতঃ 1 বায়ুচাপ, এবং প্রত্যেক মিশ্রণেরই নিজস্ব বিশেষ একটি স্ফুটনাংক থাকে। সুতরাং, সুনির্দিষ্ট কোনও একটি স্থির বাহ্যিক চাপে মিশ্রণের উপাদানগত গঠনের বিভিন্নতার পরিপ্রেক্ষিতে উহার স্ফুটনাংক  $T$ -এর বিন্দুপাত করা যাইতে পারে। এইভাবে অংকিত রেখাচিত্র মোটামুটিভাবে  $P-X$  রেখাচিত্রেরই অনুরূপ, কেবলমাত্র উপর-নীচে উল্টানো ধরনের হইবে; কারণ যে উপাদানিক গঠনের ক্ষেত্রে মিশ্রণের বাষ্পচাপ সর্বনিম্ন, তাহার স্ফুটনাংক অবশ্যই সর্বোচ্চ হইতে হইবে। এইরূপ রেখাচিত্রকে বলা হয়  $T_b$  বনাম  $X$  চিত্রলেখ, অথবা সহজভাবে বলা যাইতে পারে  $T-X$  রেখাচিত্র। উল্লিখিত তিন প্রকার মিশ্রণেরই  $P-X$  ও  $T-X$  চিত্রলেখ 56 ও 57 নং চিত্রে দেওয়া হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে

হইবে যে, প্রথম শ্রেণীর তরল-মিশ্রণের তেমন বিশেষ কোন বৈশিষ্ট্য নাই, কেবলমাত্র  $P-X$  রেখার তুলনার উদ্দেশ্যে  $T-X$  রেখাটি কিছুটা বেশী বক্র হইয়া থাকে ; দ্বিতীয় শ্রেণী, অর্থাৎ নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ এবং তৃতীয় শ্রেণী, অর্থাৎ সর্বোচ্চ স্ফুটনাংক মিশ্রণের ক্ষেত্রে যথাক্রমে কোন একটি নিম্নতম ও একটি সর্বোচ্চ বিন্দু লক্ষ্য করা যায়। পরবর্তী যাবতীয় আলোচনায়  $P-X$  ও  $T-X$  উভয় প্রকার রৈখিক লেখই কার্যকরীভাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে ; অবশ্য, শেষোক্ত প্রকার রৈখিক লেখ-এর সাহায্যে যুক্তি অনুসরণ করা অপেক্ষাকৃত সহজ হইয়া থাকে, এবং যে-কোন আলোচনাকালে কোন প্রকার লেখ-এর উল্লেখ করা হইতেছে তাহা সতর্কভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন।

আংশিক পাতনক্রিয়ার সাধারণ নীতি ( General Principles of Fractional Distillation ) : আংশিক পাতনক্রিয়া সম্ভবপর হওয়ার সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ কারণ এই যে, কোন তরল-মিশ্রণের উপরিস্থিত বাষ্পের উপাদানিক গঠন তরল-মিশ্রণের গঠনের অনুরূপ নাও হইতে পারে, অর্থাৎ  $X ( \text{বাষ্প} ) \neq X ( \text{তরল} )$ ।  $P-X$  ও  $T-X$  চিত্রের সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দুতে, অর্থাৎ প্রান্তিক মানের ক্ষেত্রেই কেবল উল্লিখিত তথ্যের ব্যতিক্রম হইতে পারে, এবং এই সকল বিন্দুতে বাষ্প ও তরলের গঠন অতি অবশ্যই পরস্পর সমান হইবে। 58 নং চিত্র হইতে বিষয়টি সহজে বুঝা যাইতে পারে

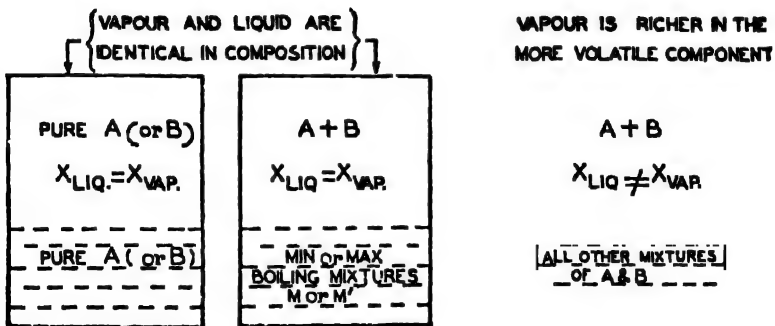
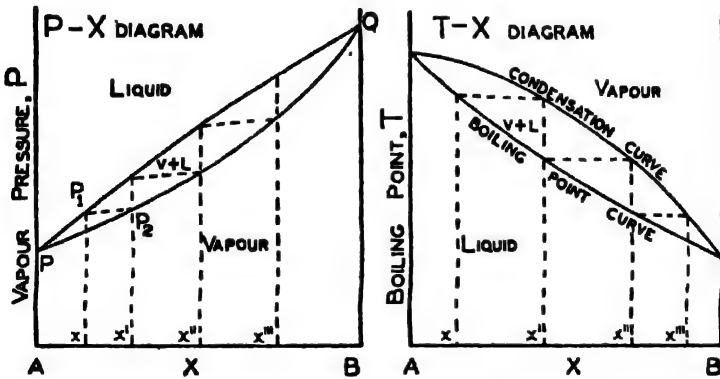


Fig. 58 - বাষ্প-তরলের সাম্যাবস্থিত গঠন ( গুণগত )

সুতরাং, প্রান্তিক বিন্দু ব্যতীত অপরাপর সকল ক্ষেত্রেই তরল অপেক্ষা বাষ্পে অধিকতর উদারী উপাদানটির আনুপাতিক পরিমাণ বেশী থাকে। অতএব, কোন তরল মিশ্রণ হইতে উৎপন্ন বাষ্পকে ঘনীভূত করিলে যে তরল-মিশ্রণ পাওয়া যাইবে তাহাতে অধিকতর উদারী উপাদানটির আধিক্য ঘটিবে। যে-কোন একটি পাতন-ক্রিয়ার প্রাপ্ত পাতিত অংশকে পরবর্তী পাতনক্রিয়ার প্রারম্ভিক তরল-মিশ্রণ রূপে

ব্যবহার করিয়া এইভাবে পর্যায়ক্রমে বেশ কয়েকবার পাতনক্রিয়া করিলে সর্বশেষ পাতিত অংশের উপাদানিক গঠন প্রায় বিশুদ্ধ অধিকতর উদারী উপাদানটির যতদূর সম্ভব কাছাকাছি আনা যাইতে পারে। যে কোন প্রকার আংশিক পাতনক্রিয়ার ইহাই মূল নীতি। অবশ্য যাহাকে আমরা বিশুদ্ধ অধিকতর উদারী উপাদান বলিয়া উল্লেখ করিয়াছি, তাহা I-শ্রেণীর ক্ষেত্রে বিশুদ্ধ B হইবে। কিন্তু, II-শ্রেণীর ক্ষেত্রে স্পষ্টতঃই প্রান্তিক বিন্দু M-দ্বারা নির্দিষ্ট সংমিশ্রণটি হইবে। উপরন্তু, বাষ্পের একটি অংশ ঘনীভূত করিয়া উহাকে উপরিলিখিত পদ্ধতিতে পর্যায়ক্রমিকভাবে পাতিত করিবার পরিবর্তে অংশীকরণ স্তম্ভ (fractionating column) ব্যবহার করিয়াও অধিকতর কার্যকরীভাবে এই একই উদ্দেশ্য সাধিত হইতে পারে; এই বিষয়টিও পরে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

I—শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (Distillation of Liquid pair of Type I):  $P-X$  বৈখিক লেখচিত্রের সাহায্যে তরল ও বাষ্পের সাম্যাবস্থার ভিত্তিতে আংশিক পাতনক্রিয়ার মূল নীতি সহজেই বুঝা যাইতে পারে। এইক্ষেত্রে, A ও B উপাদান দুইটির মধ্যে B হইল অধিকতর উদারী, অর্থাৎ উহার বাষ্পচাপ



তরল-বাষ্প-সাম্যাবস্থার P-X বৈখচিত্র (Fig. 59) ও T-X বৈখচিত্র (Fig. 60)

অপেক্ষাকৃত অধিক।  $PP_1Q$  হইল তরল-মিশ্রণটির বাষ্পচাপ-গঠন লেখ ( $P-X$  লেখ), যাহা A ও B উপাদান দুইটির বাষ্পচাপ-নির্দেশক যথাক্রমে P ও Q বিন্দুদ্বয়ের সংযোজক মসৃণ রেখা। আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে (ত্রয়োদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) ইহা সরলরেখা হইবে, কিন্তু সচরাচর উহা সামান্য বক্র হইয়া থাকে।

এই একই চিত্রে বাষ্পের গঠন-লেখ  $PP_2Q$  দেখানো হইয়াছে। যে-কোন সমান্তরাল রেখা  $P_1P_2$  তরলের গঠন  $x$  এবং উহার সহিত সাম্যাবস্থায় স্থিত বাষ্পের গঠন  $x'$  নির্দেশ করে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে,  $x$  অপেক্ষা  $x'$ -এর B-উপাদানটির

আধিক্য আছে ; তরল অপেক্ষা বাষ্প অধিকতর উষ্মারী উপাদানটির আনুপাতিক পরিমাণ অধিক হইয়া থাকে, এই তথ্যের সহিত ইহা সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ।

ধরা যাক,  $x$  গঠনবিশিষ্ট একটি তরল-মিশ্রণ লইয়া পাতনক্রিয়া আরম্ভ করা হইল। প্রথম পাতিত অংশের গঠন হইবে  $x'$ । এই পাতিত অংশকে পুনরায় পাতিত করিলে যে তরল-মিশ্রণ পাওয়া যাইবে তাহার প্রথম অংশের গঠন হইবে  $x''$ । স্পষ্টতঃই বুঝা যাইতেছে যে, এই প্রক্রিয়ার যথেষ্টবার পুনরাবৃত্তি করা হইলে বিশুদ্ধ B-উপাদানটির ইচ্ছানুযায়ী যতদূর খুশী কাছাকাছি পৌঁছানো যাইবে ; সুতরাং, উল্লিখিত নীতির ভিত্তিতে আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে অবশেষে বিশুদ্ধ B-উপাদানটিকে পৃথক করা যাইতে পারে। এইভাবে A ও B উপাদান দুইটিকে মোটামুটি সম্পূর্ণরূপে পৃথক করা সম্ভবপর হইয়া থাকে।

**অংশীকরণ স্তম্ভের ব্যবহার (Use of Fractionating Columns) :—**  
পর্যায়ক্রমিকভাবে বারবার পাতনক্রিয়া করিবার অনেক বাস্তব পরীক্ষাগত অসুবিধা লক্ষ্য করা যায় ; অংশীকরণ স্তম্ভ ব্যবহার করিয়া এই প্রক্রিয়াটি স্বয়ংক্রিয়-ভাবে পরিচালিত করা যাইতে পারে। অংশীকরণ স্তম্ভের ভিতর দিয়া উর্ধ্বগমনকালে বাষ্পের সংস্পর্শে আসিবার ফলে পূর্ব অনুচ্ছেদে আলোচিত পোনঃপুনিক পাতনের অনুরূপ উদ্দেশ্য সিদ্ধ হইয়া থাকে। বিভিন্ন ধরনের কয়েকটি অংশীকরণ স্তম্ভের নমুনা 61 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। উপযুক্ত ব্যবহারিক কৌশল অবলম্বন করিলে ইহাদের সাহায্যে কোন তরল-মিশ্রণেব দুইটি উপাদানকে কিম্বা, একটি উপাদান এবং M অথবা M'-সংমিশ্রণকে কার্যতঃ সম্পূর্ণ

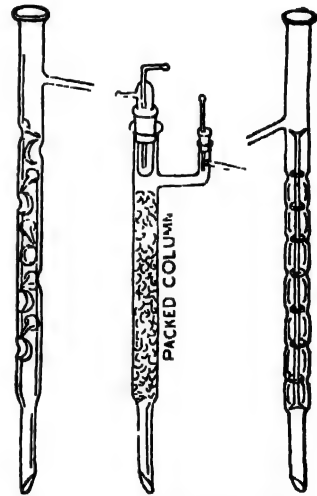


Fig. 61—প্রচলিত অংশীকরণ স্তম্ভ

পৃথক করা যাইতে পারে। শিল্পক্ষেত্রে সুপরিষ্কৃত আকারের ধাতুনির্মিত বৃহদাকার অংশীকরণ স্তম্ভ ব্যবহার করা হয় ; সাধারণতঃ ইহাদের বিশুদ্ধীকরণ স্তম্ভ (rectifying columns) বলা হয় এবং সামগ্রিক যান্ত্রিক ব্যবস্থাকে বলে বিশুদ্ধীকরণ যন্ত্র (rectifying still)।

**তরল-বাষ্প T—X চিত্ররূপ (I-শ্রেণী) (Liquid-Vapour T—X Diagram (Type I)) :—**তরল ও বাষ্পের সাম্যাবস্থার ভিত্তিতে 60 নং



চিত্রে প্রদর্শিত  $T-X$  রৈখিক লেখ-এর সাহায্যে উপরে উল্লিখিত একই তথ্যাদি পাওয়া যাইতে পারে। উভয় ক্ষেত্রেই একই প্রকার যুক্তি অনুসরণ করা হইয়া থাকে ; একমাত্র পার্থক্য এই যে,  $T-X$  রৈখিক লেখ  $P-X$  রৈখিক লেখ-এর সম্পূর্ণ বিপরীত ; কারণ, পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, যে তরলের বাষ্পচাপ অপেক্ষাকৃত অধিক তাহার স্ফুটনাংক অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। সুতরাং এই  $T-X$ -লেখ সম্বন্ধীয় পৃথক কোন আলোচনা এখানে করা হইল না এবং পরবর্তী অনুচ্ছেদসমূহে বর্ণিত অপরায়ন তরল-জুটির ক্ষেত্রেও  $T-X$  লেখ-এর ভিত্তিতে পৃথক আলোচনা সম্পূর্ণ নিম্নপ্রয়োজন বিবেচিত হইবে।

II—শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ) :  
( Distillation of Liquid Pair of Type II : Minimum B. P. Mixtures ) :  
এইরূপ জুটির বাষ্পচাপ নির্দেশক লেখে ( $P-X$  লেখচিত্রে) একটি সর্বোচ্চ বিন্দুর (M) অস্তিত্ব পরিলক্ষিত হয়। যেহেতু সর্বাধিক বাষ্পচাপের অর্থ হইল সর্বাধিক উদ্বায়ী প্রকৃতি, অর্থাৎ সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক, অতএব যে-কোন উপাদানিক গঠনকে সর্বনিম্ন-স্ফুটনাংক, গঠন M এবং কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদানের ( অবস্থান্যায়ী A বা B ) মিশ্রণ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। বাষ্পচাপ লেখ-এর পরিপ্রেক্ষিতে বিচার করিলে এই ধরনের সিস্টেমের বাষ্পচাপ-লেখকে পূর্বোক্ত ধরনের দুইটি বাষ্পচাপ লেখ-এর সম্মিলিত রূপ হিসাবে মনে করা যাইতে পারে। একটি লেখ বিশুদ্ধ A ও M-এর এবং অপরটি M ও বিশুদ্ধ B-এর  $P-X$  চিত্ররূপের অনুরূপ

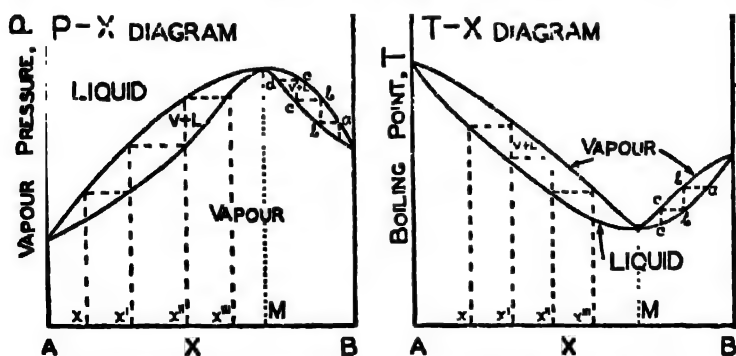


Fig. 62 & 63—নিম্নতম স্ফুটনাংক মিশ্রণের  $P-X$  ও  $T-X$  রেখা

হইবে ; M গঠনটি বিশুদ্ধ উপাদানের গঠনের স্থান স্থির অপরিবর্তিত প্রকৃতিবিশিষ্ট বলিয়া মনে করা যাইতে পারে, এবং বিশুদ্ধ A বা B-এর তুলনায় ইহা অপেক্ষাকৃত অধিকতর উদ্বায়ী। এই সিস্টেমের  $T-X$  চিত্ররূপ ( 63 নং চিত্র )  $P-X$  চিত্ররূপের

অনুরূপ কিন্তু উল্টানো ধরনের হইবে এবং ইহার সাহায্যেও একই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া সম্ভবপর।

সুতরাং, এই ধরনের তরল-মিশ্রণের আংশিক পাতন করা হইলে সর্বাপেক্ষা উদারী মিশ্রণ  $M$  সর্বপ্রথমেই নির্গত হইবে এবং, পাত্রে পড়িয়া থাকিবে  $A$  বা  $B$  ; প্রাথমিক তরল-মিশ্রণের গঠন  $A$  ও  $M$  অথবা  $M$  ও  $B$ -এর মধ্যবর্তী হইলে যথাক্রমে বিস্কৃত  $A$  বা বিস্কৃত  $B$  অবশিষ্ট থাকিবে। অতএব, আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে মিশ্রণের উপাদান দুইটিকে বিস্কৃত অবস্থায় পুরাপুরি পৃথক করা সম্পূর্ণ অসম্ভব; তরল-মিশ্রণটিকে কেবলমাত্র নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ ( $M$ ) ও কোন একটি বিস্কৃত উপাদানে পৃথক করা যাইতে পারে মাত্র।

ভৈষ্য প্রাবকসমূহের মধ্যে এই ধরনের তরল-জুটির বহু উদাহরণ লক্ষ্য করা যায়। ইথাইল অ্যালকোহল-জল সিস্টেমটি এই ধরনের তরল-জুটির একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ ; এই সিস্টেমের নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের স্ফুটনাংক হইল  $78.173^{\circ}\text{C}$  এবং উহাতে অ্যালকোহলের পরিমাণ হইল শতকরা 95.59 ভাগ। শুধুমাত্র আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে নির্জল অ্যালকোহল (absolute alcohol) কেন প্রস্তুত করা যায় না, তাহা উল্লিখিত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, এবং এই কারণেই নির্জল অ্যালকোহল প্রস্তুত করিতে সাধারণতঃ চুন, সোডিয়াম, ইত্যাদি ব্যবহার করা হইয়া থাকে।

স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণ (Azeotropic Mixtures) : নিম্নতম স্ফুটনাংক গঠনবিশিষ্ট (56, 57, 62 ও 63 নং চিত্রে  $M$  বিন্দু) কোন তরল-মিশ্রণকে ফুটাইলে উহা বিস্কৃত যোগের স্থায় নিজস্ব উপাদানিক গঠন পুরাপুরি অক্ষুণ্ণ রাখিয়া কোন একটি নির্দিষ্ট ভাগমাত্রায় পাতিত হইবে।  $P-X$  চিত্ররূপের সর্বোচ্চ বিন্দু (অথবা,  $T-X$  চিত্ররূপের নিম্নতম বিন্দু) দ্বারা সূচিত যে-কোন মিশ্রণ উহার উপাদানিক গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া পাতিত হইয়া থাকে ; এইরূপ মিশ্রণকে স্থির স্ফুটনাংক-মিশ্রণ বা অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ (Constant Boiling Mixture or Azeotropic Mixture) বলা হয় এবং যেকোন আংশিক পাতনে উপাদানসমূহ এইরূপ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ গঠন করিতে পারে তাহাকে অ্যাজিওট্রোপিক পাতন (Azeotropic Distillation) বলা হয়। নিম্নের আলোচনার দেখা যাইবে যে, অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ আরও এক প্রকার হইতে পারে এবং এই দুই প্রকারের পার্থক্য বুঝাইবার জন্য উল্লিখিতরূপ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণকে অনেক সময় নিম্নতম স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ (Minimum B.P. Azeotropic Mixture) বলা হয়। নিম্নে কয়েকটি বিশেষ অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ সংক্রান্ত তথ্যাদি ভালিকাত্ত করা হইয়াছে।

উপাদান A	A-এর স্ফুটনাংক °C	উপাদান B	B-এর স্ফুটনাংক °C	অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাংক	B-এর শতকরা ওজন-পরিমাণ
		নিম্নতম স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপ			
জল	100	ইথাইল			
ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	অ্যালকোহল	78.3	78.17	96
মিথাইল অ্যালকোহল	64.7	CCl <sub>4</sub>	76.7	65.1	84.1
		ক্লোরোফর্ম	61.2	53.4	87.4
বেঞ্জিন	80.2	মিথাইল			
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	118.5	অ্যালকোহল	64.7	58.3	39.6
মিথাইল ইথাইল		টলুইন	110.8	105.0	66
কিটোন	79.6	ইথাইল			
		অ্যালকোহল	78.3	74.8	40
		সর্বোচ্চ স্ফুটনাংক অ্যাজিওট্রোপ			
জল	100	HCl	-80	108.6	20.2
জল	100	HNO <sub>3</sub>	86	120.5	68.0
ক্লোরোফর্ম	61.2	অ্যাসিটোন	56.1	64.4	21.5
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	118.5	পিরিডিন	115.5	140	47

পূর্বে অনুমান করা হইত যে, হির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ বোধহয় তরল উপাদানদ্বয়ের সংযোগে গঠিত কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগবিশেষ। কিন্তু এই ধারণা পরবর্তী-কালে সম্পূর্ণ ভ্রান্ত বলিয়া প্রতিপন্ন হইয়াছে, কারণ বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, পাতনক্রিয়াকালে বাহ্যিক চাপ ক্রমান্বয়ে পরিবর্তন করিয়া হির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের উপাদানিক গঠন ক্রমাগত পরিবর্তন করা সম্ভবপর, যাহা বিশুদ্ধ রাসায়নিক যৌগের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ অসম্ভব।

সুতরাং, বিশুদ্ধ তরল সর্বদা হিব সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ফোটে, ইহা সত্য হইলেও ইহার বিপরীত বক্তব্য সর্বদা সত্য নাও হইতে পারে। কিন্তু অবশ্যম্ভিত বিভিন্ন বাহ্যিক চাপে আংশিক পাতনক্রিয়া নিয়ন্ত্রণ করিলে হির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ ও বিশুদ্ধ তরলের প্রভেদ সহজেই সনাক্ত করা যাইতে পারে। বিশুদ্ধ তরলের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পাতিত অংশের, এমন কি অবশিষ্ট তরলেরও উপাদানিক গঠন পরস্পর সম্পূর্ণ অনুরূপ হইতে হইবে, কিন্তু অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পাতিত অংশের ধর্ম বিভিন্ন হইবে।

**III-শ্রেণীর তরল-জুটির পাতন (Distillation of Liquid Pair of Type III) :** এই ধরনের তরল-জুটির P-X ও T-X বৈশিষ্ট্য লেখে যথাক্রমে কোন একটি নিম্নতম ও সর্বোচ্চ বিন্দুর (56 ও 57 নং চিত্রের M' বিন্দু) অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। এই শ্রেণীর মিশ্রণের উদাহরণ অপেক্ষাকৃত কম এবং এই কারণে পূর্বে আলোচিত নিম্নতম-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের তুলনায় ইহাদের শিল্পগত গুরুত্বও কম। এই ধরনের মিশ্রণের আচরণ এবং উহাদের P-X বা T-X চিত্ররূপ পূর্বোল্লিখিত II-শ্রেণীর ঠিক বিপরীত এবং এই কারণে এই বিষয়ের বিশদ আলোচনা এখানে করা হইল না।

নিম্নতম বিন্দু  $M'$  দ্বারা সূচিত গঠনের তরল-মিশ্রণ সর্বাপেক্ষা কম উষ্মারী (অর্থাৎ, উষ্ণার ক্ষুটনাংক সর্বাধিক), কারণ ইহার বাষ্পচাপ অন্য যে-কোন গঠনের তরল-মিশ্রণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম। সুতরাং, যে-কোন মিশ্রণকে আংশিক পাতন করা হইলে ফ্লাস্কে অবশিষ্ট তরলের উপাদানিক গঠন ক্রমান্বয়ে  $M'$  বিন্দু দ্বারা সূচিত গঠনের প্রতি অগ্রসর হইবে, কারণ অন্য যে-কোন গঠনের মিশ্রণ অপেক্ষাকৃত অধিকতর উষ্মারী বলিয়া প্রথমেই পাতিত হইয়া নিষ্কাশিত হইবে।  $M'$  বিন্দুর গঠনে উপনীত হইবার পর তরলটি উষ্ণার উপাদানিক গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া স্থির তাপমাত্রায় ফুটিতে থাকিবে। সুতরাং, আংশিক পাতন-ক্রিয়ার সাহায্যে এই শ্রেণীর তরল-মিশ্রণকে কোন একটি বিশুদ্ধ উপাদান ও একটি সর্বোচ্চ-ক্ষুটনাংক মিশ্রণে পৃথক করা যাইতে পারে মাত্র; বিশুদ্ধ উপাদান দুইটির সম্পূর্ণ পৃথগীকরণ সম্ভব নহে।

কোন মিশ্রণের উপাদানিক গঠন সর্বোচ্চ-ক্ষুটনাংক-মিশ্রণের অনুরূপ হইলে স্পষ্টতই উহা সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত ভাবে ফুটিয়া নিষ্কাশিত হইবে। এই ধরনের মিশ্রণকে অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ, অথবা আরও স্পষ্ট করিয়া বলিতে গেলে সর্বোচ্চ ক্ষুটনাংক অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ বলা হয়। পূর্বোক্ত তালিকায় ইহার কয়েকটি উদাহরণ প্রদত্ত হইয়াছে।

উচ্চতম ক্ষুটনাংক সিস্টেমের উদাহরণ (Examples of Maximum B.P. Systems) : আমরা জানি, যে সকল সিস্টেমের ক্ষেত্রে ভীষণ পারস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়া (interaction) ঘটে এবং যাহাদের ক্ষেত্রে সাধারণতঃ তাপের উত্তর ও আয়তনের সংকোচন ঘটে, তাহারা রাউল্ট সূত্র হইতে ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখায় ও III-শ্রেণীর সংমিশ্রণ গঠন করিতে পারে। ক্লোরোফর্ম-অ্যাসিটোন এই ধরনের সিস্টেমের একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত; এই সিস্টেমে শক্তিশালী হাইড্রোজেন-বন্ধনের (২৮ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) অস্তিত্ব আছে,  $(CH_3)_2CO \cdots HCCl_3$ , এবং ইহা উল্লিখিত সকল লক্ষণাদি পূর্ণ করে। অ্যাসিটোন-ক্লোরোফর্ম সিস্টেমের বাস্তব পরীক্ষালব্ধ T-X চিত্ররূপ 64 নং চিত্রে দেখান হইয়াছে।

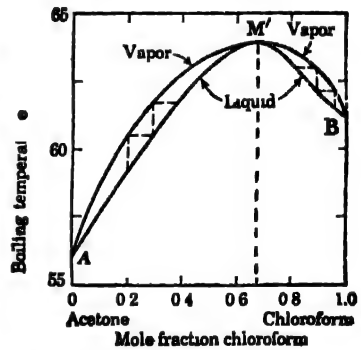


Fig. 64—অ্যাসিটোন ক্লোরোফর্ম মিশ্রণের T-X চিত্ররূপ (শ্রেণী III)

সালফিউরিক অ্যাসিড ও জলের এই জাতীয় স্থির-ক্ষুটনাংক-মিশ্রণে শতকরা 98.7 ভাগ অ্যাসিড থাকে এবং হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও জলের ক্ষেত্রে অ্যাসিডের

পরিমাণ শতকরা ২০.২৪ ভাগ।  $\text{HCl}$ -এর লঘু জলীয় দ্রবণ ফুটাইলে যে বাষ্প নির্গত হয় তাহাতে জলের আনুপাতিক ভাগ বেশী থাকে এবং ফ্লাস্কে অবশিষ্ট মিশ্রণটি ক্রমান্বয়ে গাঢ়তর হয়। পক্ষান্তরে,  $\text{HCl}$ -এর গাঢ় দ্রবণ ফুটাইলে নির্গত বাষ্পে  $\text{HCl}$ -এর আনুপাতিক ভাগ অধিক হইয়া থাকে এবং অবশিষ্ট তরলের গাঢ়তা ক্রমান্বয়ে হ্রাস পায়। উভয় ক্ষেত্রেই, ক্রমাগত ফুটানোর ফলে দ্রবণের গাঢ়তা ক্রমশঃ পরিবর্তিত হইতে থাকে এবং অবশেষে শতকরা ২০.২৪ ভাগ অ্যাসিডবিশিষ্ট গঠনে উপনীত হইবার পর মিশ্রণটি কোন সুনির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় উহার উপাদানিক গঠন অপরিবর্তিত রাখিয়া ফুটতে থাকে। স্থির-স্ফুটনাংক  $\text{HCl}$ -জল মিশ্রণের উপাদানিক গঠন এত উল্লেখযোগ্য রূপে স্থির থাকে এবং বায়ু-সংশ্লীষ চাপের বদল পরিবর্তনে ইহার মান এত সামান্য পরিবর্তিত হইয়া থাকে যে অল্পমিতিতে প্রমাণ অ্যাসিড-দ্রবণ হিসাবে ইহা প্রায়শঃ ব্যবহৃত হয়।

স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণের শিল্পগত গুরুত্ব ( অ্যাজিওট্রোপিক পাতন ) ( Industrial Importance of Constant Boiling Mixtures : Azeotropic Distillation ) : ইদানীংকালে ল্যাকার, ভাশিশ ও এই ধরনের অন্যান্য অনেক পদার্থের শিল্পভিত্তিক বৃহদায়তন উৎপাদনে বহু বিভিন্ন জৈব দ্রাবক প্রচুর পরিমাণে প্রয়োজন হইয়া থাকে, এবং বিভিন্ন পদ্ধতিতে প্রাপ্ত দ্রাবক-মিশ্রণ হইতে প্রয়োজনীয় দ্রাবকটি উদ্ধার করিতে অনেক সময়ই আংশিক পাতনক্রিয়ার সহায়তা লইতে হয়। তরলমিশ্রণ হইতে বিশুদ্ধ উপাদানগুলিকে পৃথগীকরণে যে সকল বাস্তব অসুবিধা লক্ষ্য করা যায়, বিভিন্ন চমকপ্রদ পদ্ধতি অবলম্বনে উহাদের অনেক ক্ষেত্রেই দূর করা সম্ভব হইয়াছে। ইহার একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত হইল সাধারণ অ্যালকোহল হইতে নির্জল অ্যালকোহল উৎপাদনের জার্মান পদ্ধতি। পূর্বেই উল্লিখিত হইয়াছে যে, জল ও অ্যালকোহল স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ গঠন করে এবং এই কারণেই সাধারণ আংশিক পাতন দ্বারা অ্যালকোহলকে শতকরা মোটামুটি ৯৬ ভাগের অধিক বিশুদ্ধ করা সম্ভব হয় না। চূনের সংস্পর্শে পাতন করিলে অ্যালকোহলের বিশুদ্ধতা শতকরা ৯৯.২ হইতে ৯৯.৭ পর্যন্ত বৃদ্ধি করা যাইতে পারে, কিন্তু অবশিষ্ট অতি সামান্য পরিমাণ জল দূর করা অভ্যস্ত অসুবিধাজনক।

লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, অ্যালকোহল, জল ও বেজিন একটি ত্রি-উপাদানিক স্থির-স্ফুটনাংক-মিশ্রণ ( ternary constant boiling mixture ) গঠন করে; উহাতে উপাদান তিনটির অনুপাত হইল যথাক্রমে ১৮.৫ : ৭.৪ : ৭৪.১ এবং উহার স্ফুটনাংক হইল  $64.85^{\circ}\text{C}$ , বাহা অ্যালকোহল-জল অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাংক অপেক্ষা প্রায় ৪ ডিগ্রী কম। যে অ্যালকোহলে অতি সামান্য পরিমাণ জল মিশ্রিত আছে তাহাতে

প্রয়োজনীয় পরিমাণ বেজিন যুক্ত করা হয় এবং এই মিশ্রণটিকে আংশিক পাতিত করা হয়। বেজিন, জল ও অ্যালকোহলের ত্রি-উপাদানিক স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণটি সর্বপ্রথম নিষ্কৃত হয় ; যদি কিছুমাত্রও বেজিন অতিরিক্ত থাকে তাহা হইলে উহার সহিত অ্যালকোহলের স্থির-স্ফুটনাংক মিশ্রণ (স্ফুটনাংক  $68.1^{\circ}\text{C}$ ) অত্যধিক নির্গত হয় ; পাತ್ರে যে তরল অবশিষ্ট পড়িয়া থাকে তাহা নির্জল অ্যালকোহল। যেহেতু বেজিন ব্যবহারের মূল উদ্দেশ্য হইল জলের অন্তিম সামান্য উপস্থিতিও দূরীকরণ, সেইহেতু ইহাকে অনেক সময় জল-অপসারক ('entrainer' for water) বলা হয়। দ্রাবক উৎপাদন শিল্প ইদানীং এত উন্নত হইয়াছে যে, এই ধরনের অপসারক-সমব্রিত আর্জিওট্রোপিক পাতনক্রিয়া বিভিন্ন উদ্দেশ্যে প্রায়শই অবলম্বন করা হইয়া থাকে।

আংশিক মিশ্রণ-ক্ষম ও মিশ্রণ-অক্ষম তরলের পাতন (Distillation of Partially Miscible and Immiscible Liquids) : ভাত্ত্বিক বুদ্ধির (যথা, দশা সূত্র) সাহায্যে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে যে, স্থির তাপমাত্রায় দুইটি পৃথক তরল দশাবিশিষ্ট সিস্টেমের বাষ্পচাপ স্থির হইয়া থাকে। সুতরাং, আংশিক মিশ্রণক্ষম বা মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি তরল ঘটিত এইরূপ সিস্টেমের স্ফুটনাংক স্থির হইবে এবং উহার মান বিস্তৃত উপাদানগুলির যে কোনটির স্ফুটনাংক অপেক্ষা কম হইবে। আবার, মিশ্রণ-অক্ষম তরল-জুটির ক্ষেত্রেও বাষ্প-দশার উপাদানিক গঠন স্থির হইয়া থাকে এবং উহাতে বর্তমান প্রতিটি উপাদানের আণবিক পরিমাণ মিশ্রণের স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় নিজ নিজ বাষ্পচাপের সমানুপাতিক। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, অ্যানিলিন (স্ফুটনাংক  $184.4^{\circ}$ ) ও জলের মিশ্রণ  $100^{\circ}\text{C}$ -এর কম তাপমাত্রায় ফুটিবে এবং যতক্ষণ অ্যানিলিন ও জল উভয়ই একত্রে উপস্থিত থাকিবে (মিশ্রণে জলীয় বাষ্প প্রবেশ করাইলে ইহা সম্ভবপর), ততক্ষণ নির্গত বাষ্পে এই উভয় পদার্থেরই অস্তিত্ব পাওয়া যাইবে এবং প্রত্যেক পদার্থের আণবিক পরিমাণ মিশ্রণটির স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় উহার নিজস্ব আংশিক চাপের সমানুপাতিক হইবে। অনুরূপভাবে, বেঞ্জালডিহাইড (স্ফুটনাংক  $178^{\circ}\text{C}$ ) জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে উন্নীত হইয়া থাকে এবং পাতিত তরলে শতকরা 32.4 ভাগ বেঞ্জালডিহাইড থাকে।

পাতিত মিশ্রণে উভয় তরলের ওজনের অনুপাত সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। ধরা যাক, তরল-মিশ্রণের স্ফুটনাংক তাপমাত্রায় জলের আংশিক চাপ হইল  $P_1$  এবং পাতিত বাষ্পের মোট আয়তন হইল  $V$ । তাহা হইলে দেখা যাইতে পারে,

$$P_1 V = n_1 RT = \frac{g_1}{M_1} \times RT \quad \text{অর্থাৎ, } P_1 M_1 = g_1 \times \frac{RT}{V}$$

মিশ্রণের ক্ষুটনাংক তাপমাত্রার অপর উপাদানটি, অর্থাৎ অ্যানিলিনের বাষ্পচাপ যদি  $P_2$  হয় তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে,

$$P_2 V = n_2 RT = \frac{g_2}{M_2} \times RT \quad \text{অর্থাৎ, } P_2 M_2 = g_2 \times \frac{RT}{V}$$

উপরের সমীকরণ দুইটিতে  $M_1$  ও  $M_2$  হইল যথাক্রমে  $g_1$  ও  $g_2$  অ্যানিলিনের আণবিক ওজন এবং  $g_1$  ও  $g_2$  হইল পাতিত মিশ্রণে উহাদের ওজন।

সুতরাং, একটি সমীকরণকে অপরটির দ্বারা ভাগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{P_1 M_1}{P_2 M_2} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11.16)$$

এই নিত্যতাই সরল সম্পর্কটির তাৎপর্য বিশেষভাবে লক্ষণীয় ; ইহা হইতে স্পষ্টতই বুঝা যাইতেছে যে, পাতিত মিশ্রণে দুইটি পদার্থের ওজনের অনুপাত উহাদের নিজ নিজ আংশিক চাপ ও আণবিক ওজনের গুণফলের অনুপাতের সমান এবং ইহা পদার্থ দুইটির, অর্থাৎ জল ও মিশ্রণ-অক্ষর জৈব তরলের আনুপাতিক পরিমাণের উপর নির্ভরশীল নহে। সুতরাং উচ্চ ক্ষুটনাংক, অর্থাৎ নিম্ন বাষ্প-চাপের প্রভাব উচ্চ আণবিক ওজনের প্রভাবের বিপরীতমুখী ক্রিয়া করে। অতএব, কোন পদার্থের জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে পাতিত হইবার মূল শর্ত হইতেছে এই যে,  $100^\circ\text{C}$ -এর নিকটবর্তী তাপমাত্রায় পদার্থটির বাষ্পচাপ যথেষ্ট আধিক হইতে হইবে। শিল্পক্ষেত্রে প্রায়শঃই বিভিন্ন পদার্থের উদাহারী প্রকৃতি বৃদ্ধি করিবার জন্য উচ্চ চাপশিষ্ট জলীয় বাষ্প ব্যবহৃত করা হইয়া থাকে।

উদাহরণ 5. অ্যানিলিন ও জলের একটি মিশ্রণ  $98.4^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ফোটে। পাতিত মিশ্রণে উপাদান দুইটির ওজনের অনুপাত গণনা কর।

ভালিকা হইতে দেখা যায়,  $98.4^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের বাষ্পচাপ হইল 717.6 মি. মি.। যেহেতু তরল-মিশ্রণটি  $98.4^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ফুটে, অতএব এই তাপমাত্রায় উহার মোট বাষ্পচাপের মান 760 মি. মি. হইতে হইবে। সুতরাং, নির্গত বাষ্পে অ্যানিলিনের আংশিক চাপের মান হইবে  $(760 - 717.6)$  মি. মি. = 42.4 মি. মি.।

এখন, অ্যানিলিন ও জলের আণবিক ওজন হইল যথাক্রমে 93 ও 18।

∴ 11.6 নং সমীকরণ অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{\text{অ্যানিলিনের ওজন}}{\text{জলের ওজন}} = \frac{42.4 \times 93}{18 \times 717.6} = 0.234 ;$$

অর্থাৎ, পাতিত মিশ্রণে শতকরা প্রায় 23.4 ভাগ অ্যানিলিন থাকিবে। বাস্তব পরীক্ষালব্ধ মান অবশ্য ইহা অপেক্ষা সাধারণতঃ কিছু কম হইয়া থাকে, কারণ অ্যানিলিন মোটামুটিভাবে জলে যথেষ্ট দ্রবণীয় হওয়ার কালে উহার বাষ্পচাপ কিছুটা কমিয়া যায়।

উল্লিখিত পদ্ধতিটির বিপরীত প্রক্রিয়া অবলম্বন করিয়া জলের সহিত মিশ্রণ-অক্ষর কোন তরলের আণবিক ওজন নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 6. বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা লক্ষ্য করা যায় যে, নাইট্রোবেঞ্জিন ও জলের একটি মিশ্রণ  $99^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ফোটে ; এই তাপমাত্রায় জলের বাষ্পচাপ হইল 733 মি. মি.। পাতিত মিশ্রণে 1 ভাগ নাইট্রোবেঞ্জিন ও 3.97 ভাগ জল থাকে। নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক ওজন গণনা কর।

নাইট্রোবেঞ্জিনের আংশিক চাপ =  $760 - 733 = 27$  মি. মি.।

সুতরাং, 11.6 নং সনিকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{P_1}{P_2} \times \frac{M_1}{M_2}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{1}{3.97} = \frac{27 \times M_1}{733 \times 18}$$

∴  $M_1 = 123$  ; ইহা নাইট্রোবেঞ্জিনের আণবিক ওজন। তদ্ব্যবসায় মানের সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ।

**স্টিম পাতন ( Steam Distillation ) :** জলের সহিত মিশ্রণ-অক্ষম জৈব তরল বিশুদ্ধীকরণে স্টিম পাতনক্রিয়ার ব্যবহার জৈব রসায়নশাস্ত্রে বহুল প্রচলিত। এই প্রক্রিয়ার মূল নীতি উপরে আলোচনা করা হইয়াছে। পাতন-ক্ষাঙ্কে মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি তরল, ধরা যাক—অ্যানিলিন ও জলের মিশ্রণ লইয়া উহাকে উত্তাপ প্রয়োগে ফুটানো হয়। মিশ্রণটির মধ্যে স্টিম চালনা করা হয় এবং পাতন-ক্ষাঙ্কটি বখারীতি শীতক ( condenser ) ও গ্রাহক পাত্রে ( receiver ) সহিত যুক্ত করা হয়। পাতিত তরলে জল ও অ্যানিলিন উভয়ই বর্তমান থাকে এবং পৃথগীকরণ কানেল ( seperating funnel ) দ্বারা সহজেই উভয়কে পৃথগীকৃত করা হইতে পারে।

## E. তরলে কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা ( Solubility of Solids in Liquids )

**সাধারণ আলোচনা ( General ) :** কোন নির্দিষ্ট তরলে বিভিন্ন কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতার মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকিতে পারে ; কোন কোন পদার্থ অতি স্বল্প দ্রবণীয়, আবার কোন কোন পদার্থের দ্রাব্যতা অত্যধিক। উদাহরণস্বরূপ বলি যাহা, এই পৃথিবীতে বহু বিভিন্নরূপে যেখানে যত জল আছে তাহাতে সামান্য এক গ্রামও মারকিউরিক সালফাইড দ্রবীভূত হয় না, অথচ যে-কোন ওজন-পরিমাণ পটাশিয়াম আয়োডাইড তাহার নিজের অপেক্ষাও কম ওজনের জলে দ্রবীভূত হয়। সাধারণতঃ লক্ষ্য করা যায় যে, অজৈব লবণসমূহ জৈব দ্রাবকে অতি স্বল্প মাত্রায় দ্রবীভূত হয় এবং অনুক্রমভাবে, জৈব কঠিন পদার্থ সমূহেরও জলে দ্রাব্যতা অতি সামান্য। সুতরাং, দ্রাব্যতা মুখ্যতঃ কঠিন পদার্থ ও দ্রাবকের প্রকৃতি এবং তাপমাত্রার উপরে নির্ভরশীল। কোন নির্দিষ্ট তরলে কোন নির্দিষ্ট কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতার মান কত হইবে, কোনো ভয়ের সাহায্যেই তাহার পূর্বাভাস দেওয়া সম্ভব নহে। অবশ্য একটি সাধারণ নীতি প্রারম্ভেই লক্ষ্য করা যায় যে, অনুক্রম গঠনবিশিষ্ট দুইটি পদার্থ পরস্পরের মধ্যে দ্রবীভূত হইয়া থাকে। উহার বহু ব্যতিক্রম পরিলক্ষিত



হয়। যথা—সরল গঠনের জৈব হাইড্রক্সি যৌগসমূহ জলে মোটামুটি সমধিক দ্রাব্য হয়, কিন্তু ভারী ধাতুর হাইড্রক্সাইডসমূহ জলে অদ্রবণীয়।

কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় 100 গ্রাম কোন তরলে কোন কঠিন পদার্থের যে ভর-পরিমাণ দ্রবীভূত হইলে সম্পৃক্ত দ্রবণ উৎপন্ন হয়, তাহাকে সেই তাপমাত্রায় ঐ তরলে সেই নির্দিষ্ট পদার্থটির দ্রাব্যতা (solubility) বলা হয়। কিন্তু ভৌত-রাসায়নিক আলোচনাদিতে দ্রাব্যতার মান মোলারিটি, মোলালিটি বা মোল-ভগ্নাংশে প্রকাশ করাই অধিকতর সুবিধাজনক (২২০ পৃষ্ঠা)।

আপাতদৃষ্টিতে ইহা কিছুটা বিস্ময়কর মনে হইতে পারে যে, কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা উহার চূর্ণিত অবস্থার প্রকারভেদের উপর আংশিকভাবে নির্ভরশীল। সাধারণ জিপসাম ভলে দ্রবীভূত করিলে 25°C তাপমাত্রায় প্রতি লিটার জলে 2.089 গ্রাম-পরিমাণ  $\text{CaSO}_4$  দ্রবীভূত হয়; পক্ষান্তরে, জিপসামের অতি সূক্ষ্ম চূর্ণের ক্ষেত্রে প্রতি লিটার জলে 2.552 গ্রাম-পরিমাণ পর্যন্ত  $\text{CaSO}_4$  দ্রবীভূত হইতে পারে। মাত্রিক বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে এই ভ্রাতব্য একটি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে। কোন অধঃক্ষেপ, ধরা থাক—বেরিয়াম সালফেট, প্রথম গঠিত হওয়ার সময় এত সূক্ষ্ম কণিকার আকারে থাকে যে উহা ফিলটার কাগজ দ্বারা হাঁকিয়া লওয়া যায় না, কিন্তু ক্ষুটনাৎকের কাছাকাছি তাপ-মাত্রায় জলীয় মিশ্রণটি কয়েক মিনিট উত্তপ্ত করিলে অধঃক্ষেপটি ফিলটার কাগজ দ্বারা আটকানো যাইতে পারে। উল্লিখিত তথ্যটিকে এইভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে যে, স্থূল কণা অপেক্ষা সূক্ষ্ম কণা অধিকতর দ্রবণীয় বলিয়া উহারা দ্রবীভূত হইয়া স্থূল কণার উপরে অধঃক্ষেপ হয় এবং তাহার ফলে সূক্ষ্মকণাগুলি বিনষ্ট হয় ও অপেক্ষাকৃত স্থূল কণাগুলির আকার ধীরে ধীরে বৃদ্ধি পাইয়া উহারা অবশেষে এত স্থূল হইয়া পড়ে যে ফিলটার কাগজ উহাদের ধরিয়া রাখিতে পারে। দ্রবণটিকে উত্তপ্ত করিলে উল্লিখিত পারবর্তনটি ঘটিয়া যায়। এই ঘটনাটি অনেকটা ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র বৃষ্টির ফোঁটা লোপ পাইয়া অপেক্ষাকৃত বড় বড় ফোঁটা উৎপন্ন হওয়ার অনুরূপ।

তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন (Variation of Solubility with Temperature) : 65 নং চিত্রে কয়েকটি কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা-রেখা প্রদর্শিত হইয়াছে; ইহাতে তাপমাত্রাকে ভূজ (abscissa) ও দ্রাব্যতাকে কোটি (ordinate) হিসাবে বিন্দুপাত করা হইয়াছে।  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ , ইত্যাদি লবণের দ্রাব্যতা-রেখা লক্ষ্য করিলে বুঝা যাইবে যে, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে অধিকাংশ কঠিন পদার্থেরই দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়। সাধারণ লবণের ( $\text{NaCl}$ ) দ্রাব্যতা-রেখার প্রকৃতি অভ্যন্তরীণ হ্রাসজনক, কারণ উহা তাপমাত্রা-অক্ষের প্রায় সমান্তরাল, অর্থাৎ তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে উহার দ্রাব্যতা অতি স্বল্পই বৃদ্ধি পায়। অবশ্য, কোন কোন লবণ, বিশেষতঃ ক্যালসিয়ামের কয়েকটি যৌগ, যথা— $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca-অ্যাসিটেট}$ ,  $\text{Ca-বিউটরেট}$ , সেরাস্ সালফেট  $[\text{C}_2(\text{SO}_4)_3]$  ইত্যাদির দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে হ্রাস পাইয়া থাকে (দ্রাব্যতা সংক্রান্ত তথ্যাদি হইতে দ্রবণ-তাপ গণনার অঙ্ক ১৬৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

উপরে যে সকল দ্রাব্যতা-রেখার উল্লেখ করা হইয়াছে উহারা সকলেই প্রায় ঋতু রেখা, কিন্তু অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট, সোডিয়াম সালফেট ইত্যাদি কিছু কিছু লবণের

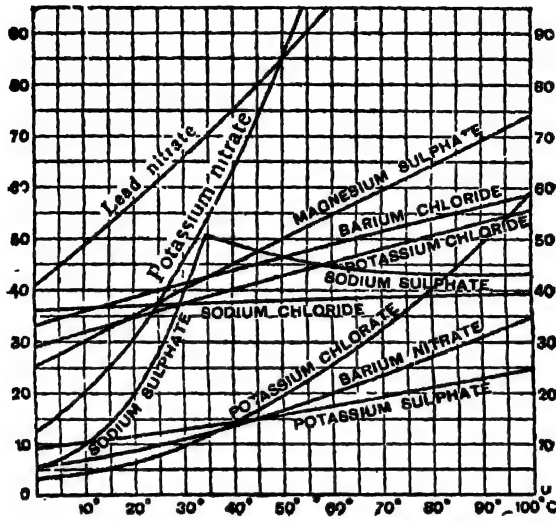


Fig. 65—কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা রেখা ।

ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা-রেখা সহসা দিক পরিবর্তন করে । 65 নং চিত্র হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, 33°C তাপমাত্রা পর্যন্ত সোডিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা-রেখাটি হ্রস্ব, প্রায় ঋতু ধরণের; কিন্তু এই তাপমাত্রার ঊর্ধ্বে দ্রাব্যতা-রেখাটির দিক সহসা অভিন্ন মাত্রায় পরিবর্তিত হয় । এই অস্বাভাবিক আচরণ এইভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে যে, দ্রাব্যতা-রেখার প্রথম অংশটি সোডিয়াম-সালফেট দ্রবণ এবং কঠিন সোদক সোডিয়াম সালফেটের ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) সাম্যাবস্থার পরিচায়ক; পরবর্তী অংশটি প্রকৃতপক্ষে অনার্দ্র সোডিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা-রেখা । যে বিন্দুতে দ্রাব্যতা-রেখার সহসা দিক পরিবর্তন ঘটে তাহা আসলে উল্লিখিত রেখা দুইটির ছেদবিন্দু । সুতরাং, 33°C তাপমাত্রাটি প্রকৃতপক্ষে সোদক ও নির্জল সোডিয়াম সালফেটের পারস্পরিক রূপান্তরী তাপমাত্রা ।

**দুইটি তরলের মধ্যে কঠিন পদার্থের বণ্টন (Distribution of a Solid between Two Liquids) :** ধরা যাক, অক্সালিক অ্যাসিডের একটি লব্ধ অণুর দ্রবণে কিছু পরিমাণ ইথার যুক্ত করা হইল এবং ভাল করিয়া ঝাঁকানোর পর স্থিরভাবে রাখিয়া দেওয়া হইল । এখন পরস্পর মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি তরু পৃথগীকৃত হইবে, যাহাদের উপরেরটি অবশ্যই ইথার তরু । এখন, অক্সালিক অ্যাসিড ইথার ও জল উভয়তেই দ্রবণীয় বলিয়া উহা অবশ্যই উভয় তরুরই বর্তমান থাকিবে, অর্থাৎ অক্সালিক

অ্যাসিড তর দুইটির মধ্যে বণ্টিত হইবে। যে সকল ক্ষেত্রে কোন একটি দ্রাব্য পদার্থ পরস্পর মিশ্রণ-অক্ষম দুইটি দ্রাবকের উভয়েতেই অজ্ঞাধিক মাত্রার দ্রবীভূত হইতে পারে, সেই ধরনের সকল ক্ষেত্রে দ্রাবক মিশ্রণের সহিত দ্রাব্য পদার্থটি ঝাঁকাইলে উজ্জ্বলরূপ বণ্টন ঘটিয়া থাকে, যথা জল ও ক্লোরোফর্মের আরোডিন, জল ও ইথারে অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ইত্যাদি। বিজ্ঞানী নার্নস্ট (Nernst) বণ্টন সংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিম্নোক্ত সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন। কোন নির্দিষ্ট দ্রাব্য পদার্থ দুইটি মিশ্রণ-অক্ষম তরলের উভয়েতেই অজ্ঞাধিক পরিমাণে দ্রবণীয় হইলে উহা তরল দুইটিতে এমনভাবে বণ্টিত হয়, যাহাতে তরল দশা দুইটিতে দ্রাব্যটির গাঢ়তার অনুপাত সর্বদা অপরিবর্তিত প্রবক হইয়া থাকে, যাহার মান দ্রাব্য বা দ্রাবকের পরিমাণের উপর কিছুমাত্র নির্ভর করে না, গাণিতিক ভাষায় বলা হইতে পারে,

$$\text{নার্নস্ট বণ্টন সূত্র : } \frac{C_1}{C_2} = K \quad (11.17)$$

এই সমীকরণে  $C_1$  ও  $C_2$  হইল তরল দশা দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়তা এবং  $K$  হইল একটি প্রবক, যাহাকে বলা হয় বণ্টন-গুণাংক (Distribution Co-efficient or Partition Co-efficient)। এই সূত্রটি নার্নস্ট-এর বণ্টন সূত্র (Nernst's Distribution Law or Partition Law) নামে পরিচিত এবং গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হেন্রি সূত্রটি ইহারই একটি বিশেষ রূপ। এই সূত্রটি কেবল সেই সকল ক্ষেত্রেই পুরোপুরি সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে, যে ক্ষেত্রে দ্রাব্য ও দ্রাবকের মধ্যে কোনরূপ সংযোজন, বিয়োজন বা রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে না।

দ্রাব্য পদার্থের বণ্টন (বণ্টন-সূত্র)

18°C তাপমাত্রার জল ও কার্বন ডাই- সালফাইডের মধ্যে আরোডিন			20°C তাপমাত্রার জল ও বেনজিনের মধ্যে বেনজিন অ্যাসিড			
10 সি.সি. জলে আরোডিনের গ্রাম-পরিমাণ ( $C_1$ )	10 সি.সি. $CS_2$ তে আরোডিনের গ্রাম-পরিমাণ ( $C_2$ )	$K = \frac{C_1}{C_2}$	জলে গাঢ়তা ( $C_1$ )	বেনজিনে গাঢ়তা ( $C_2$ )	$C_2/C_1$	$K = \frac{1}{\sqrt{C_2/C_1}}$
0.0041	1.74	420	0.0075	0.0084	1.12	12.3
0.0032	1.29	400	0.0125	0.329	1.92	12.4
0.1016	0.66	410	0.0210	0.0651	3.10	12.2
0.0010	0.41	410	0.0327	0.1650	5.05	12.4

নার্নস্ট সূত্রটির সত্যতা বহু বিভিন্ন ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা প্রতিপন্ন করা

হইরাহে এবং লক্ষ্য করা। গিরাহে যে, হেনরি সূত্রের অ্যার ইহাও কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইরা থাকে। কার্বন ডাইসালফাইড ও জলের মধ্যে আরোডিদের বন্টন সংক্রান্ত তথ্যাদি উপরে তালিকাভুক্ত করা হইরাহে; এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে,  $C_1 : C_2$  অনুপাতটির মান মোটামুটিভাবে স্থির অশ্লিষবর্তিত থাকে।

তরল দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন যদি সমান না হয়, অর্থাৎ কোন একটি তরলে যদি আণবিক সংযোজন-ক্রিয়া (molecular association) ঘটে, তাহা হইলে সেই সকল ক্ষেত্রে এই সরল সূত্রটি প্রযোজ্য হয় না। দ্বিতীয় দ্রাবকটিতে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক গঠনের জটিলতা যদি  $n$  গুণ বৃদ্ধি পায়, তাহা হইলে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে দেখানো যাইতে পারে যে, এই ক্ষেত্রে নান্দৃষ্ট সূত্রটি এইরূপ দাঁড়াইবে :  $C_1 : \frac{1}{n} C_2 = K$ । তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, বেঞ্জিন ও জলের মধ্যে বেঞ্জিক অ্যাসিডের বন্টনের ক্ষেত্রে  $C_1 : \sqrt{C_2}$  অনুপাতটির মান ধ্রুবক হইরা থাকে; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, বেঞ্জিন দ্রাবকে বেঞ্জিক অ্যাসিড দ্বি-অণু(দ্বাণুক) (dimer) রূপে থাকে।

কোন নির্দিষ্ট দ্রবণ হইতে অপর কোন দ্রাবক দ্বারা কত পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ নিষ্কাশিত করা যাইতে পারে তাহা উল্লিখিত সমীকরণগুলি দ্বারা সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে এই ধরনের একট সঙ্কট উদাহরণ আলোচনা করা হইরাহে।

উদাহরণ 7. জল ও ইথারের মধ্যে সাম্মানিক অ্যাসিডের বন্টন-ক্রাফের মান হইল 5.5; সাম্মানিক অ্যাসিডের 100 সি. সি. নথাল জলীয় দ্রবণ 50 সি. সি ইথারের সহিত ঋণাকানো হইল। ইথার ও জলীয় স্তরের সাম্মানিক অ্যাসিডের গাঢ়তা নির্ণয় কর।

100 সি সি (N) সাম্মানিক অ্যাসিড দ্রবণে 5.9 গ্রাম অ্যাসিড আছে।

ধরা যাক,  $x$  গ্রাম অ্যাসিড ইথার স্তরে জবীভূত হইরাহে।

$$\therefore \text{ইথার স্তরের গাঢ়তা} = (x/50) \times 1000 \text{ গ্রাম/লিটার} = 20x$$

$$\therefore \text{জলীয় স্তরের গাঢ়তা} = (5.9 - x) \times 10 \text{ গ্রাম/লিটার}$$

$$\frac{C_{\text{জল}}}{C_{\text{ইথার}}} = \frac{(5.9 - x) \times 10}{20x} = 5.5; \text{ অর্থাৎ, } x = 0.49$$

$$\therefore \text{ইথার স্তরের গাঢ়তা} = 0.49 \times 20 = 9.8 \text{ গ্রাম/লিটার}$$

$$\therefore \text{জলীয় স্তরের গাঢ়তা} = 5.41 \times 10 = 54.1 \text{ গ্রাম/লিটার}$$

তদ্বিতীয় বিচারে প্রমাণ করা যাইতে পারে যে, কোন পদার্থের বন্টন-গুণাংকের মান দ্রাবক দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রাব্যতার অনুপাতের সমান হইরা থাকে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{s_1}{s_2} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11.18)$$

এই সমীকরণে  $s_1$  ও  $s_2$  হইল মিশ্রণ-অঙ্কম ভরগ দুইটিতে দ্রাব্য পদার্থটির দ্রাব্যতা।

এই সমীকরণটির সাহায্যে জাৰ্যাতা সম্পর্কিত তথ্যাদি হইতে বন্টন-গুণাংকের মান, অথবা বন্টন সংক্রান্ত পরীক্ষার ফলাফল হইতে জাৰ্যাতার মান গণনা করা যাইতে পারে।

ঘর্ষণরোধী তৈল (lubricating oil) বিস্কৃতীকরণের আধুনিক পদ্ধতিতে তরল—তরল সাম্যাবস্থা ঘটিত নীতি অতি চমকপ্রদভাবে প্রয়োগ করা হইয়াছে। অশোধিত ঘর্ষণরোধী তৈলে জটিল অ্যারোমেটিক প্রকৃতির অনেক অবাস্তবিক অবিদ্যুতি থাকে। ইহারা অতি সহজেই জারিত হইয়া অ্যাসিড উৎপন্ন করে বাহা ইঞ্জিনকে ক্ষয় করে। এই অবিদ্যুতগুলি ঘর্ষণরোধী তৈল অপেক্ষা অত্যন্ত বিভিন্ন জাৰ্যকে অধিকতর দ্রবণীয় হইয়া থাকে এবং শিল্পক্ষেত্রে তরল সালফার ডাইঅক্সাইড (কোন কোন সময় বেঞ্জিনের সহিত মিশ্রিত অবস্থার) দ্বারা এই অবিদ্যুতগুলি নিষ্কাশিত করা হয়। তরল-তরল নিষ্কাশন পদ্ধতিতে প্রয়োগের কিছুটা ভিন্ন ধরণের আর একটি উদাহরণ এখানে উল্লেখ করা যাইতে পারে। সাধারণ অবিদ্যুত গাঢ়বর্ণ রোসিনেব (rosin) বেঞ্জিন বা টার্পেনটাইন দ্রবণ হইতে কারকিউরাল জাৰ্য দ্বারা বর্ণ-উৎপাদক উপাদানটি নিষ্কাশিত করিয়া হালকা রঙের যথেষ্ট বিস্কৃতর রোজিন তৈয়ারী করা হয়।

$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$  সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে বন্টন পরীক্ষার প্রয়োগ ২৭ অধ্যায়ে আলোচিত হইয়াছে।

উদাহরণ ৪.  $V_1$  লিটার দ্রবণে যদি  $m_0$  গ্রাম কোন জাৰ্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকে এবং দ্রবণটিকে যদি প্রতিবার  $V_2$  লিটার আরতন কোন মিশ্রণ-অক্ষয় জাৰ্য দ্বারা নিষ্কাশিত করা হয়, তাহা হইলে  $n$  বার নিষ্কাশনের পর দ্রবণে কত পরিমাণ জাৰ্য অবশিষ্ট থাকিবে গণনা কর (বন্টন-গুণাক,  $K = C_1/C_2$ )।

ধরা যাক, প্রথমবার নিষ্কাশনের পর  $m_1$  পরিমাণ জাৰ্য দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে। তাহা হইলে প্রথম স্তরের গাঢ়তা হইবে  $m_1/V_1$  এবং দ্বিতীয় স্তরের গাঢ়তা হইবে  $(m_0 - m_1)/V_2$ । সুতরাং, নার্নস্ট-হুজ অনুযায়ী লেখা যাইতে পারে:

$$\frac{(m_0 - m_1)/V_2}{m_1/V_1} = K; \text{ অর্থাৎ, } m_1 = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)$$

এখন, ধরা যাক, দ্বিতীয় নিষ্কাশনের পর  $m_2$  পরিমাণ জাৰ্য দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে।  $m_1$  ও  $m_2$ -এর পারস্পরিক সম্পর্ক  $m_0$  ও  $m_1$ -এর সম্পর্কের অনুরূপ হইতে হইবে। সুতরাং,

$$m_2 = m_1 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right) = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2$$

অনুরূপভাবে,  $n$ -তম নিষ্কাশনের পর দ্রবণে যদি  $m_n$  পরিমাণ জাৰ্য অবশিষ্ট থাকে তাহা হইলে লেখা যাইতে পারে:

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11.19)$$

ইহাই আমাদের অভিপ্রেত সমীকরণ।

একাধিক নিষ্কাশন বনাম একক নিষ্কাশন (Multiple Extraction versus Single Extraction): ধরা যাক, অজ্ঞানিত অ্যাসিডের একটি জলীয়

দ্রবণকে প্রতিবার 50 সি. সি. ইথার দ্বারা পরপর দুইবার নিষ্কাশন করা হইল এবং ষাট যাক, মোট ঐ একই পরিমাণ, অর্থাৎ 100 সি. সি. ইথার একসঙ্গে ব্যবহার করিয়া একবার মাত্র নিষ্কাশন করা হইল; নিষ্কাশনের পরিমাণ দুই ক্ষেত্রে সমান হইবে না। যে ক্ষেত্রে ইথারের মোট পরিমাণ দুই ভাগে অল্প অল্প করিয়া ব্যবহার করা হইয়াছে সেই ক্ষেত্রে নিষ্কাশনের মাত্রা অধিক হইবে। নার্নস্ট-বন্টন সূত্র ব্যবহার করিয়া, অথবা সাধারণভাবে 11.19 নং সমীকরণ ব্যবহার করিয়া উল্লিখিত সিদ্ধান্তটি নিম্নলিখিতভাবে অতি সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে। লব ও হরকে  $V_1$  দ্বারা ভাগ করিলে ও  $V_2$  এর জায়গায়  $V/n$  বসাইলে আমরা পাই :

$$m_n = m_o \left( \frac{1}{1 + K \frac{1}{V_1/V_2}} \right)^n; \quad \therefore m_n = m_o \left( \frac{1}{1 + K(V/V_1)(1/n)} \right)^n$$

$V$  হইল নিষ্কাশক তরলের সমগ্র মান। একক নিষ্কাশনকালে সমগ্র তরল একসঙ্গে ব্যবহার করা হয়; সুতরাং,  $V_2 = V$ ,  $n=1$  এবং  $m_n = m_1$ ।

$$\therefore m_1 = m_o \frac{1}{1 + K(V/V_1)}$$

$$\therefore \frac{m_1}{m_n} = \frac{[1 + K(V/V_1)(1/n)]^n}{1 + K(V/V_1)} = \frac{1 + K(V/V_1) + \text{অন্যান্য ধনাত্মক পদ}}{1 + K(V/V_1)} > 1 \quad (11.20)$$

দ্বিপদ উপপাদ্যের (Binomial Theorem) সাহায্যে লব অংশটিকে বিস্তৃত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে,  $m_1/m_n$  অনুপাতটির মান সর্বদা একক অপেক্ষা অধিক, অর্থাৎ একক নিষ্কাশনের পর অপেক্ষাকৃত অধিক পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ দ্রবণে অবশিষ্ট থাকে।

### F. কঠিন দ্রবণ (Solid Solution)

একাধিক কঠিন পদার্থের সমন্বিত মিশ্রণকে কঠিন দ্রবণ বলা হয়। ধাতুসংকরের ক্ষেত্রে এইরূপ কঠিন দ্রবণ প্রায়শই লক্ষ্য করা যায়। উদাহরণরূপে বলা যায়, গোল্ড ও সিলভার পরস্পর যে-কোন অনুপাতে ধাতুসংকর গঠন করে, বাহ্যিক প্রকৃতপক্ষে গোল্ড ও সিলভারের দুইটি রাসায়নিক যৌগের পারস্পরিক কঠিন দ্রবণ। অনুরূপভাবে, ব্রাস ধাতুসংকরটি কপার ও জিংকের একটি কঠিন দ্রবণ। প্রকৃতপক্ষে, প্রায় সকল ধাতুসংকরই হয় একটি কঠিন দ্রবণ, নয় দুই বা ততোধিক ধাতু কিংবা ধাতব যৌগের কঠিন দ্রবণের মিশ্রণ। শেষোক্ত ক্ষেত্রে, ধাতুসংকরটির উপরিগাত্রটি ঘষিলে বা ভাঙিলে অনুবীক্ষণ যন্ত্রের নীচে উহা যে অসমসত্ত, তাহা দেখা যায়।

### প্রশ্নমালা

1. কোন গ্যাসের দ্রাব্যতা উহার তাপমাত্রা ও চাপের উপর কিরূপে নির্ভরশীল হইয়া থাকে? হেনরি সূত্রের বিভিন্ন রূপগুলি বিবৃত কর এবং উহার প্রয়োগের সীমাবদ্ধতা সম্পর্কে আলোচনা কর।

2. (ক) কপূর বাষ্পে উন্মীলিত হইলে এই বাষ্পকে, কিংবা (খ) ধোঁয়ায়, গ্যাসের মধ্যে কঠিনের দ্রবণ বা সংমিশ্রণ বলা সম্ভব হইবে কি? আলোচনা কর।

3. নিম্নলিখিত বিষয়গুলি ব্যাখ্যা কর :—(ক) কঠিন দ্রবণ, (খ) সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা, (গ) বন্টন-গুণাংক, (ঘ) হির-ফুটনাংক-মিশ্রণ সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ নহে, (ঙ) সীম-পাতন, (চ) হির-ফুটনাংক-মিশ্রণ বা অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ, এবং (ছ) আংশিক চাপ।

একাধিক আদর্শ গ্যাসের মিশ্রণের গড় আণবিক ওজন যদি  $M$  হয় তাহা হইলে প্রমাণ কর যে,  $PV = (g/M)RT$  (ডালটন সূত্রটি প্রয়োগ কর)।

4. কোন দ্বি-উপাদানিক তরল-মিশ্রণের উপাদানগুলিকে পৃথগীকৃত করিতে তুমি যে সকল বিভিন্ন পদ্ধতি অবলম্বন করিবে তাহাদের সম্বন্ধে বিশদভাবে আলোচনা কর। এই পদ্ধতিসমূহের সীমাবদ্ধতা বর্ণনা কর। প্রয়োজনীয় যন্ত্রপাতির চিত্র অঙ্কন কর এবং উপযুক্ত উদাহরণ সহযোগে বিষয়টি বুঝাও।

5. যে জলে নাইট্রোজেন দ্রবীভূত আছে, তাহাকে উত্তপ্ত করিলে দ্রবীভূত গ্যাসটি সম্পূর্ণরূপে বিমুক্ত হয়। জলে  $HCl$  গ্যাস দ্রবীভূত করিয়া অতঃপর এই দ্রবণকে ফুটাইলে সম্পূর্ণ ভিন্ন ঘটনা ঘটে। শেষোক্ত ক্ষেত্রে কি ঘটে তাহা বিশদ-আলোচনা কর।

6. নিম্নলিখিত দ্রবণগুলির গাঢ়তা (ক) মোলারিটি ও নর্মালিটি, (খ) মোলালিটি (গ) মোল-ভগ্নাংশ এবং (ঘ) শতকরা ওজন-পরিমাণ এককে প্রকাশ কর :—

(i) 4.38 গ্রাম  $CaCl_2$  1 12 ঘনফুটবিশিষ্ট 52.3 সি.সি. আরতন দ্রবণে বর্তমান আছে ; (ii) 50 সি.সি. অ্যালকোহল (ঘনত্ব=0.8) ও 50 সি.সি. জলের মিশ্রণ; মিশ্রণের মোট আরতন=92 সি.সি.।

[ (i) 0.7546 মোলার ; 1.5092 নর্মাল ; 0.728 মোলাল ; ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের মোল-ভগ্নাংশ 0.0129 ; (ii) অ্যালকোহলের গাঢ়তা=9.43 মোলার, 17.4 মোলাল, এবং 0.238 মোল-ভগ্নাংশ ]।

7. জলের একটি নমুনার শতকরা 1 ভাগ ওজন-পরিমাণ ভারী জল (heavy water) ( $D_2O$ ) আছে। উহাতে ভারী জলের শতকরা মোল পরিমাণ গণনা কর। [0.901 মোল %]

8. দশ গ্রাম বেঞ্জিনের সহিত 96 গ্রাম টলুইন মিশ্রিত করা হইল এবং প্রাপ্ত মিশ্রণটি জলের তুলনায় 0.870 গুণ অধিক ভারী লক্ষ্য করা গেল। বেঞ্জিন ও টলুইনের গাঢ়তা মোলারিটি ও শতকরা মোল পরিমাণ এককে গণনা কর।

[ বেঞ্জিন :—1.055 মোল/লিটার, 10.94 ; টলুইন :—8.61 মোল/লিটার, 89.06 ]

9.  $27^\circ C$  তাপমাত্রায় এক গ্রাম পরিমাণ ডিউং-বিদ্রবণ-জাত গ্যাসের (electrolytic gas) আরতন হইল 1 লিটার। হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের আংশিক চাপ গণনা কর। [1.37 বায়ুচাপ : 0.68 বায়ুচাপ]

10. 1 গ্রাম অক্সিজেন, 1 গ্রাম হাইড্রোজেন ও 1 গ্রাম মিথেন একটি পাত্রে মিশ্রিত করা হইল,  $0^\circ C$  তাপমাত্রায় মিশ্রণটির মোট চাপ হইল 1 বায়ুচাপ। মোল-ভগ্নাংশ, আংশিক চাপ ও মোল/লিটার এককে প্রতিটি গ্যাসীয় উপাদানের গাঢ়তা নির্ণয় কর।

[  $x=p=0.053$ , 0.842 ও 0.105 ;  $c=0.00236$ , 0.376 ও

0.004685 মোল/লিটার ]

11. বায়ুতে শতকরা 20 ভাগ অক্সিজেন ও 80 ভাগ নাইট্রোজেন আছে। (i) প্রতিটি গ্যাসীয় উপাদানের শতকরা ওজন-পরিমাণ, (ii) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার দশ গ্রাম বায়ুর আয়তন এবং (iii) প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রার মোল/লিটার এককে বায়ুর ঘনত্ব গণনা কর।

12. স্টিম-পাউন শব্দের মূল নীতিটি ব্যাখ্যা কর।

জল ও নাইট্রোবেঞ্জিনের একটি মিশ্রণে স্টিম চালনা করিয়া উহাকে একক বাষ্প-চাপে পাতিত করা হইল। পাতিত মিশ্রণে নাইট্রোবেঞ্জিনের শতকরা ওজন-পরিমাণ গণনা কর।  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার জল ও নাইট্রোবেঞ্জিনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 760 মি.মি. ও 20.8 মি.মি. এবং প্রতি ডিগ্রীর জন্য উহাদের বাষ্পচাপের পরিবর্তন ঘটে শতকরা যথাক্রমে 4.47 ও 5.20 ভাগ।

[  $p_1=20.16$  মি. মি. ;  $p_2=739.84$  মি. মি. ;  $w_1/w_2=0.1863, 15.7\%$  ]

13. জল ও  $\text{CS}_2$ -এর মধ্যে আরোডিনের বন্টন-গুণাংক হইল 0.0017। প্রতি 100 সি. সি. দ্রবণে 0.1 গ্রাম আরোডিন বিশিষ্ট একটি জলীয় দ্রবণ  $\text{CS}_2$ -এর সহিত ঝাঁকানো হইল। (ক) এক লিটার জলীয় দ্রবণ 50 সি. সি.  $\text{CS}_2$ -এর সহিত ঝাঁকাইলে এবং (খ) এক লিটার জলীয় দ্রবণ প্রতিবার 10 সি. সি.  $\text{CS}_2$ -এর সহিত পর পর পাঁচবার ঝাঁকাইলে জলীয় দ্রবণের গাঢ়ত্ব কত হইবে গণনা কর।

[ 0.0329 গ্রাম/লিটার,  $6.479 \times 10^{-5}$  গ্রাম/লিটার ]

14. দুইটি মিশ্রণ-অক্ষম দ্রাবকে কোন দ্রাব্য পদার্থের বন্টন-সূত্রটি ব্যাখ্যা কর। তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা সম্পর্কিত হেনরি সূত্রটির সহিত ইহার সম্পর্ক দেখাও।

100 সি. সি. জলে 5 গ্রাম সামগ্রিক অ্যাসিড দ্রবীভূত করিলে 50 সি. সি. ইথার দ্বারা এই দ্রবণ হইতে কত পরিমাণ অ্যাসিড নিষ্কাশিত হইবে? জল-ইথারের মধ্যে সামগ্রিক অ্যাসিডের বন্টন-গুণাংকের মান হইল 5:5। [ 0.417 গ্রাম ]

15. ক্লোরোফর্ম ও জলের মধ্যে কোন একটি পদার্থের বন্টন-গুণাংকের আনুমানিক মান হইল 5 : 1। 100 সি. সি. ক্লোরোফর্ম দ্বারা নিষ্কাশন-ক্রিয়া করা হইলে 100 সি. সি. জলীয় দ্রবণ হইতে পদার্থটির যে যে পরিমাণ নিষ্কাশিত হইবে তাহাদের অনুপাত গণনা কর—(ক) ক্লোরোফর্মের সমগ্র পরিমাণ ব্যবহার করা হইল, এবং (খ) 100 সি. সি. ক্লোরোফর্ম প্রতিবারে 50 সি. সি. করিয়া দুই বারে ব্যবহার করা হইল। [ 5 ; 5.51 ]

16. 7 নং উদাহরণে প্রাপ্ত সমীকরণটির সাহায্যে প্রমাণ কর যে, সম আয়তন দ্রাবক ব্যবহার করিয়া দুইবার নিষ্কাশন করিলে নিষ্কাশিত পদার্থের পরিমাণ সমগ্র দ্রাবক একসঙ্গে ব্যবহার করিয়া একক নিষ্কাশনে পদার্থের পরিমাণ অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে।

17. কোন দ্রবণকে মিশ্রণ-অক্ষম কোন দ্রাবক দ্বারা বারবার নিষ্কাশন করিলে এবং প্রতিবার নিষ্কাশনে সম আয়তন দ্রাবক ব্যবহার করিলে দেখাও যে, অবশিষ্ট গাঢ়তার লগারিদম মান এবং নিষ্কাশন-সংখ্যার পারস্পরিক সম্পর্কের লেখ-চিত্রটি সরলরেখা হইবে।

[ আভাস :—11. 19 নং সমীকরণটির উভয় পার্শ্বের লগারিদম লও ]



## ষাদশ অধ্যায়

### লঘু দ্রবণের ভৌত রাসায়ন (I)

( Physical Chemistry of Dilute Solution )

সমাবর্তী ধর্মাবলী : I. অভিস্রাবী চাপ (Osmotic Pressure)

অভিস্রাবণ ( Osmosis ) : দ্রবণ মাত্রেয়ই অভিস্রাবণ নামে একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ভৌত-রাসায়নিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়। ধরা যাক, কোন দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের মধ্যে এমন একটি পর্দা স্থাপন করা হইল যাহার মধ্য দিয়া দ্রাব্য পদার্থটির অণু চলাচল করিতে পারে না, কিন্তু দ্রাবকটির অণুসমূহ অবাধে যাতায়াত করিতে সক্ষম। এই ধরণের বে-সকল পর্দার মধ্য দিয়া দ্রাবকসমূহ অবাধে উত্তরপার্শ্বে চলাচল করিতে পারে, কিন্তু দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে অনুরূপ চলাচল সম্পূর্ণ অসম্ভব, তাহাদের বলা হয় আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা ( semipermeable membrane )। এই ধরণের পর্দার উদাহরণ হইল মাছের ফলী ( bladder ), ডিমের খোলার ভিতরের পাতলা আবরণ, সেলোফেন কাগজ, পার্চমেন্ট, কলোডিয়ন, বিভিন্ন অজৈব পদার্থের জেলি-আকারের অধঃক্ষেপ (যেমন, কপার কেরোসানানাইড, ক্যালসিয়াম কসফেট, কপার সিলিকেট, ইত্যাদি) এবং জীব-দেহগত অসংখ্য বহুবিধ পর্দা। ইহাদের মধ্যে কোন-কোনটি উক্ত ধর্মের বিচারে বিশেষভাবে কার্যকর, আবার কোন কোন পর্দার কার্যকারিতা ক্ষেত্রবিশেষে যথেষ্ট কম।

আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার মধ্য দিয়া যেহেতু কেবল দ্রাবক পদার্থই চলাচল করিতে পারে, এবং দ্রাব্য পদার্থ আদৌ তাহা পারে না, কাজেই দ্রাবকটি ঐরূপ পর্দার মধ্য দিয়া দ্রবণের দিকে প্রবাহিত হইয়া উহাকে ক্রমে লঘুতর করিতে চেষ্টা করে। অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দুইটি দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার দ্বারা পৃথক করা হইলেও এই একই ঘটনা ঘটে ; এইক্ষেত্রে দ্রাবকটি নিম্নতর হইতে উচ্চতর গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের দিকে প্রবাহিত হইয়া উভয়ের গাঢ়ত্বকে সমান করিতে সচেষ্ট হয়। দুইটি অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার দ্বারা পৃথক করিয়া রাখিলে নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণ হইতে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণে দ্রাবকটির এইরূপ স্বতঃস্ফূর্ত প্রবাহকে বলা হয় অভিস্রাবণ ( osmosis )।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার ব্যবধান না থাকিলে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণটি হইতে দ্রাব্য পদার্থ নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণের দিকে পরিব্যাপিত ( diffused ) হইতে থাকিত বতকণ না উত্তরপার্শ্বের গাঢ়ত্বের মান

সমান হয় ; দ্রাব্য পদার্থের এই ধর্মকে বলা হয় পরিব্যাপন-ক্রিয়া (diffusion) । পক্ষান্তরে, অভিস্রাবণের ক্ষেত্রে দ্রাব্যকণা পরিব্যাপন-ক্রিয়ার বিপরীত দিকে প্রবাহিত হয়, অর্থাৎ লবু দ্রবণ হইতে গাঢ় দ্রবণের দিকে চালিত হয় । উভয়ক্ষেত্রেই অবশ্য দ্রাব্য বা দ্রাবকের এইরূপ চলাচলের মূল উদ্দেশ্য এক ও আন্তর্য অর্থাৎ সংলগ্ন দ্রবণ দুইটিতে গাঢ়ত্বের মান সর্বত্র সমান হইবার প্রবণতা ।

আবে নোলের পরীক্ষা ( Abbe' Nollet's Experiment ) : আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার মধ্য দিয়া দ্রাবকের উল্লিখিতরূপ চলাচল, অর্থাৎ অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার অস্তিত্ব বিজ্ঞানী আবে নোলে (Abbe' Nollet, 1748) সর্বপ্রথম লক্ষ্য করেন । তিনি আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে শূকরের হুলী ব্যবহার করেন এবং উহাকে একটি দীর্ঘনাল ফানেলের ( P ) মুখে শক্তভাবে বাঁধিয়া দেন ( 66 নং চিত্র ) । ফানেলটি গাঢ় শর্করা দ্রবণ ( S ) দ্বারা পূর্ণ করিয়া উহাকে একটি জলপূর্ণ আধারের ( W ) মধ্যে উল্টাইয়া দত্তারমান রাখিলে লক্ষ্য করা যায়, দীর্ঘনাল ফানেলটির দণ্ড বাহিয়া জল ধীরে-ধীরে উপরে উঠিতে থাকে এবং এইভাবে কিছু সময় চলিবার পরে সিস্টেমটি অবশেষে এমন একটি সাম্যাবস্থার উপনীত হয় যখন পর্দার মধ্য দিয়া যে চাপের প্রভাবে জল ভিতরে আসিতেছে তাহার মান জলের উদ্‌হৈতিক (hydrostatic) চাপের সমান হয় । অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে উৎপন্ন এই চাপকে বলা হয় অভিস্রাবীক চাপ (osmotic pressure) এবং ভিতরে ও বাহিরে জল-স্তরের উচ্চতার পার্থক্য দ্বারা এই চাপ পরিমাপ করা হইয়া থাকে ।

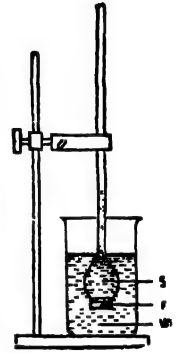


Fig. 66—আবে নোলের পরীক্ষা

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, অভিস্রাবণের মূল কারণ হইল, দ্রাবক সমস্ত অধিগম্য স্থানে আংশিক বাষা সম্বন্ধেও প্রবেশ করে এবং যোগাযোগবিশিষ্ট সকল স্থানেই সমান তাপগতীয় সক্রিয়তা (Thermodynamic Activity) সৃষ্টি করিতে চায় । কারণ ইহাই মৌলিক তাপগতীয় সূত্র, সাম্যাবস্থার  $\Delta G=0$ -এর নিগূঢ় অর্থ । শুষ্ক প্রাণ ফলের বা চামড়ার জলের সংস্পর্শে ফুলিয়া উঠা ( swelling of leather ) অভিস্রাবণ ক্রিয়ার অস্তিত্বের প্রমাণ । সুতরাং, মূলতঃ উপরোক্ত সর্বব্যাপক তাপগতীয় সূত্রের বাস্তব প্রকাশ ।

অভিস্রাবীক চাপের কল্পকটি ঘরোয়া পরীক্ষা/উদাহরণ—একটি শুষ্ক প্রাণ বা কিসমিস জলে ডুবাইয়া রাখিলে ফুলিয়া উঠে এবং সেই ফোলা প্রাণ ঘন চিনির জলে ডুবাইয়া রাখিলে চূপসাইয়া যায় । ইহার কারণ, উহার আবরণটি

আংশিক-প্রবেশ ; সুতরাং, অভিস্রাবণ কার্যকরী হয়। একটি ডিমের খোসা লব্ধ HCl দ্রবণে গলাইয়া লইয়া বাকী ডিমটি লইয়া এইরূপ পরীক্ষা করা যায়। এই ভলভলে খোসাহাড়া ডিমটির মধ্যে অভিস্রাবণের জন্য এত বেশী জল প্রবেশ করিবে যে ইহার পাতলা আংশিক-প্রবেশ পর্দাটি ফাটিয়া যাইবে। যাঁহের পট্টকার মধ্যে চিনির জল বা অ্যালকোহল ভরিয়াও এই রকম পরীক্ষা করা চলে। বস্তুতঃ, মধ্য-যুগে শ্রুকের মুখবন্ধ স্থলীর মধ্যে মদ রাখা হইত ও সেই স্থলী জলের সংস্পর্শে আসিলেই ফুসিয়া ফাটিয়া যাইত, ইহাই অভিস্রাবণের আদিমতম দৃষ্টান্ত।

**অভিস্রাবীয়া চাপের সংজ্ঞা (Definition of Osmotic Pressure) :** আবে নোলের উল্লিখিত পরীক্ষাটি হইতে অভিস্রাবীর চাপের সঠিক সংজ্ঞা পাওয়া যাইতে পারে। ধরা যাক, 67 নং চিত্রে প্রদর্শিতরূপ যান্ত্রিক ব্যবস্থা করা হইয়াছে : U-আকৃতিবিশিষ্ট একটি মোটা নলের মধ্যস্থলে একটি আংশিক-প্রবেশ পর্দা (M) স্থাপন করা হইয়াছে এবং উহার এক পার্শ্বে রহিয়াছে একটি দ্রবণ এবং অপর পার্শ্বে আছে বিশুদ্ধ দ্রাবক, এবং নলটির উভয় বাহুতেই জল-নিরোধী পিস্টন যুক্ত করা আছে। দ্রাবকটির দ্রবণের স্বতঃস্ফূর্ত ভাবে প্রবাহিত হইবার অভিস্রাবণজনিত প্রবণতার দরুণ এই সিস্টেমটির পক্ষে সাম্যাবস্থার

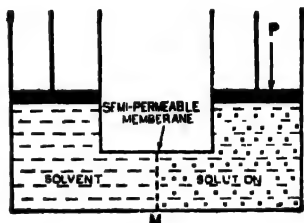


Fig. 67—অভিস্রাবীর চাপের সংজ্ঞা

থাকা সম্ভব নহে। সুতরাং দ্রবণ-সংলগ্ন পিস্টনটিতে যথোপযুক্ত চাপ (P) প্রয়োগ করিয়া দ্রাবকের উল্লিখিতরূপ প্রবাহ-প্রবণতাকে ব্যাহত না করিলে দ্রাবকটি অবশ্যই স্বতঃস্ফূর্তভাবে দ্রবণের দিকে চলিয়া আসিবার চেষ্টা করিবে। দ্রবণের উপরে প্রযুক্ত এই অতিরিক্ত চাপ P-কে দ্রবণটির অভিস্রাবীর চাপ বলা হয়। সুতরাং অভিস্রাবীর চাপের নিম্নলিখিতরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে :

কোন দ্রবণকে আংশিক-প্রবেশ পর্দার দ্বারা বিশুদ্ধ দ্রাবক হইতে পৃথক করিয়া রাখিলে দ্রবণটির মধ্যে দ্রাবকের স্বতঃস্ফূর্ত অনুপ্রবেশ বন্ধ করিয়া সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থার রাখিবার জন্য দ্রবণটির উপরে যে অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন, তাহাকে বলা হয় দ্রবণটির অভিস্রাবীর চাপ।

ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, দ্রবণ ও দ্রাবক (অথবা, অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দুইটি দ্রবণ) তাপগতীয় সাম্যাবস্থার থাকে না বলিয়াই অভিস্রাবণ ও অভিস্রাবীর চাপের উৎপত্তি ঘটে ; অভিস্রাবণ-ক্রিয়া সিস্টেমটির সাম্যাবস্থার পৌঁছানোর প্রচেষ্টার (অর্থাৎ  $\Delta G=0$  হওয়ার) বাহ্যিক প্রকাশ মাত্র।

**বিপরীত অভিস্রাবণ (Reverse Osmosis) :** 67 নং চিত্রে প্রদর্শিত বাহ্যিক চাপ P-এর মান যদি দ্রবণটির অভিস্রাবী চাপ অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলে দ্রাবকটি পর্দার মধ্য দিয়া দ্রবণ হইতে দ্রাবকের দিকে প্রবাহিত হইবে। ইহাকে বিপরীত অভিস্রাবণ বলা হয়। ইদানীং এই নীতির প্রয়োগে লবণাক্ত সমুদ্র-জল হইতে বিশুদ্ধ জল উৎপাদনের প্রচেষ্টা অনেকটা ফলপ্রসূ হইয়াছে।

**অভিস্রাবী চাপের পরীক্ষামূলক নির্ধারণ (Experimental Determination of Osmotic Pressure) :** উপযুক্ত মানের আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা প্রস্তুতির অসুবিধার জন্যই অভিস্রাবী চাপ পরিমাপের ব্যবহার প্রচেষ্টা দীর্ঘকাল বিলম্বিত হইয়াছিল। ক্যালসিয়াম ফসফেট, প্রশিয়ান ব্লু, প্রভৃতি বিভিন্ন অজৈব পদার্থের অধঃক্ষেপ দ্বারা তৈয়ারী পর্দা ব্যবহার করিয়া বহুবার চেষ্টার পরে বিজ্ঞানী ট্রাউবে (Traube) সর্বপ্রথম আবিষ্কার করেন যে, কোন সহিষ্ণু পাতের ছিদ্রসমূহের গাত্রে কপার ফেরোসায়ানাইডের চকোলেট-লাল অধঃক্ষেপ সঞ্চিত করিলে উহা আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে ব্যবহার করা যাইতে পারে, যাহা অতি উচ্চ চাপ সহ্য করিতে সক্ষম।

1877 খৃষ্টাব্দে উদ্ভিদবিজ্ঞানী প্ফাইফার (Pfeiffer) সর্বপ্রথম অভিস্রাবী চাপের নির্ধারণ্য মাত্রিক পরিমাপ করিতে সক্ষম হন। পরবর্তীকালে (1901-1923) আমেরিকান বিজ্ঞানী মর্স, ফ্রেজার ও তাঁহাদের সহকর্মীগণ (Morse, Frazer & Coworkers) প্ফাইফারের পদ্ধতিটির প্রভূত উন্নতি সাধন করেন। ইহা ব্যতীত ব্রিটিশ বিজ্ঞানী বার্কলে ও হার্টলে (Berkley & Hartley) ভিন্ন ধরনের যন্ত্র ব্যবহার করিয়া এই বিষয়ে বহু গুরুত্বপূর্ণ পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ণয় করেন। প্ফাইফার পদ্ধতি (মর্স, ফ্রেজার প্রামুখ বিজ্ঞানীগণ দ্বারা উন্নতীকৃত) :

(i) আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা প্রস্তুতি : যুতিকানির্মিত একটি বিশেষ ধরনের সহিষ্ণু (porous) পাতের গাত্রে রক্তগুলির মধ্যে বিদ্যুৎ রাসায়নিক পদ্ধতিতে অধঃক্ষেপের আয়ন দুটি মিলিত করা হয় ও উন্নত মানের আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা তৈয়ারী করা হয়। এই পদ্ধতিতে তড়িৎ প্রবাহ এমনভাবে পরিচালনা করা হয় বাহাতে  $\text{Cu}^{2+}$  এবং  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  আয়ন দুটিপ্রতিযুখী অধিগমন করিয়া ছিদ্রগুলির মধ্যে মিলিত হয় ও চকোলেট-লাল রং-এর কপার ফেরোসায়ানাইড অধঃক্ষেপ সৃষ্টি করে বাহা অতি উত্তম আংশিক-প্রবেশ্য পর্দারূপে কাজ করে।

(ii) অভিস্রাবী চাপ পরিমাপ-পদ্ধতি : উল্লিখিত সহিষ্ণু  $\text{CuFe}(\text{CN})_6$  —পর্দা সংযুক্ত দীর্ঘাকার আধারটি একটি মোটা কাচনলের (g) সহিত সিমেন্ট দ্বারা যুক্তভাবে সংযুক্ত থাকে এবং সেই কাচনলটির মুখে সংবদ্ধ একটি জল-নিরোধী

ছিপির মধ্য দিয়া অপর একটি সরু কাঁচনল প্রবেশ করানো হয়, যাহা একটি

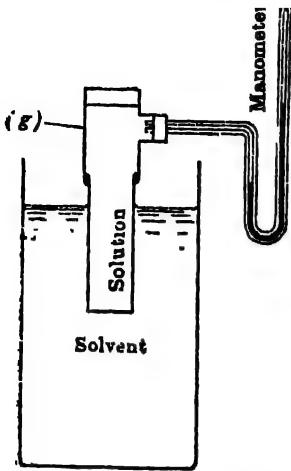


Fig. 68—প্ৰকাইকার পদ্ধতি  
( অভিস্রাবীর চাপ )

আবদ্ধ প্রকৃতির চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের (manometer) সহিত যুক্ত থাকে (68 নং চিত্র)।

(g)-এর উপরে সংযুক্ত একটি সরু কাঁচনলের মধ্য দিয়া মাটির পাত্রটি দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং কাঁচনলটি গলাইয়া বদ্ধ করিয়া দেওয়া হয়। তারপর মাটির পাত্রটি জলে গলা-ডোবা অবস্থায় অথ একটি পাত্রের মধ্যে রাখা হয় (চিত্র নং 65 দ্রষ্টব্য)। সমগ্র যন্ত্রটিকে স্থির তাপমাত্রায় রক্ষিত একটি জলপূর্ণ আধারের (Thermostat) মধ্যে স্থাপন করা হয়। বাহিরের জল ধীরে ধীরে আধারটির ভিতরের জলীয় দ্রবণে প্রবেশ করে এবং উহার মধ্যে যথেষ্ট উচ্চ চাপ সৃষ্টি হয়। অবশ্যই এই অসংপ্রযুক্তি জলের পরিমাণ নিভাস্তই স্বল্প।

ভিতরে-বাহিরে সাম্যাবস্থা উপনীত হইবার উদ্দেশ্যে যথেষ্ট সময় (কোন কোন ক্ষেত্রে কয়েক সপ্তাহ) অভিবাহিত হইবার পরে পাত্রস্থ দ্রবণটির অভিস্রাবীর চাপের মান ম্যানোমিটারের পাঠ হইতে সরাসরি লক্ষ্য করা হয়। চাপ পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে পরবর্তীকালে অবশ্য আরও উন্নত ধরণের যন্ত্র [ জল-ইন্টারফেরোমিটার (water interferometer) এবং পরিবাহী তারের বৈদ্যুতিক রোধ পরিবর্তন দ্বারা চাপ নির্ধারণ যন্ত্র (resistance gauge) ব্যবহৃত হয়।

বার্কেলে ও হার্টলে পদ্ধতি (Berkeley and Hartley's Method) :

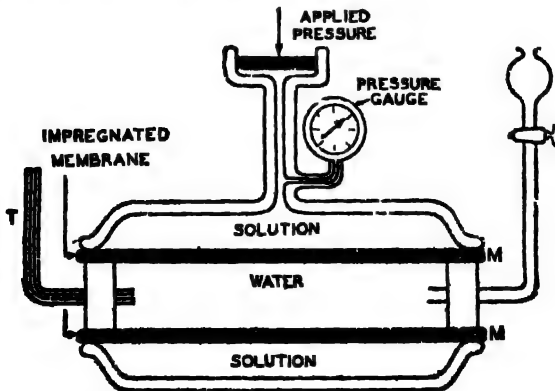


Fig. 69—অভিস্রাবীর চাপ পরিমাপ : বার্কেলে ও হার্টলের যন্ত্র

বিজ্ঞানী বার্কলে ও হার্টলে অভিস্রাবী-চাপ পরিমাপের একটি ভিন্ন ধরণের এবং উন্নততর পদ্ধতি আবিষ্কার করেন। অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে দ্রবণের মধ্যে জল প্রবেশ করিয়া উহার নিজস্ব অভিস্রাবী-চাপ উৎপন্ন হইতে দিবার পরিবর্তে তাঁহারা দ্রবণের উপরে এমন যথোপযুক্ত বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করেন যাহাতে জলের অভঃপ্রবেশের প্রবণতা রুদ্ধ হয়। সংজ্ঞা অনুসারে বুঝা যায়, এই দ্রবণের বাহ্যিক চাপের মান অভিস্রাবী-চাপের সমান।

উক্ত বিজ্ঞানীদ্বয়ের ব্যবহৃত যন্ত্রটি ( 69 নং চিত্র ) প্রকৃতপক্ষে দুইটি সমকেন্দ্রিক নলের সমন্বয় যাত্র। ভিতরের নলটি (MM) অতি সূক্ষ্ম ও সুস্থম প্রকৃতির পোর্সিলেন দ্বারা তৈয়ারী এবং উহার হিঙ্গসমূহের অভ্যন্তরে ডিফিউজিবল প্রক্রিয়ার সাহায্যে কপার কেরোসায়ানাইডের আংশিক-প্রবেশ পর্দা গঠন করা হয়। এই নলটির এক প্রান্তে একটি সূক্ষ্ম কৈশিক নল যুক্ত থাকে এবং অপর প্রান্তে থাকে প্যাচকল-সমন্বিত একটি কানেল। পান-মেটালে প্রস্তুত বাহিরের নলটি ভিতরের পোর্সিলেন নলটির সঙ্গে দৃঢ়ভাবে সংযুক্ত থাকে, এবং একটি পিস্টনের সাহায্যে ইহার মধ্যে প্রয়োজনানুযায়ী চাপ প্রয়োগের ব্যবস্থা করা যায়। নল দুইটির মধ্যবর্তী স্থানে পরীক্ষণীয় দ্রবণটি প্রবেশ করানো হয় এবং ভিতরের পোর্সিলেন নলটিতে এমন পরিমাণ জল লওয়া হয় যাহাতে উহার সহিত সংলগ্ন কৈশিক নলটিতে ( T ) জল কোন নির্দিষ্ট উচ্চতায় অবস্থান করে। অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে ভিতরের নলের জল বাহিরের দ্রবণে ধীরে ধীরে প্রবেশ করে এবং ইহার ফলে কৈশিক নলে জলের উচ্চতা কমিতে থাকে। দ্রবণের উপরে উপযুক্ত চাপ প্রয়োগ করিয়া কৈশিক নলে জলের উচ্চতাকে পুনরায় প্রাথমিক মানে আনা হয়। এই চাপই হইল দ্রবণটির অভিস্রাবী-চাপ। এই পদ্ধতিটির কয়েকটি বিশেষ সুবিধা আছে ;—ইহার কার্যপ্রণালী যথেষ্ট সরল ও দ্রুত, এবং ইহার সাহায্যে অতি উচ্চ চাপও সহজেই পরিমাপ করা যায়, উপরন্তু দ্রবণের গাঢ়ত্ব দ্রাবক ( জল ) প্রবেশের দরুণ বিশেষ পরিবর্তিত হয় না।

তুলনামূলক ভিত্তিতে অভিস্রাবী-চাপ নির্ধারণ (Determination of Relative Osmotic Pressure) : কয়েকটি সহজ পদ্ধতির সাহায্যে বিভিন্ন দ্রবণের অভিস্রাবী-চাপ মোটামুটি সহজভাবে পরিমাপ করা এবং উহাদের পারস্পরিক তুলনা করা সম্ভব হইয়া থাকে। বিজ্ঞানী দ্য ভিস্ ( De Vries, 1809 ) এই উদ্দেশ্যে উত্তরকোষ ব্যবহার করেন। এই কোষগুলি কম-বেশী কঠিন প্রকৃতির সেলুলোজ নির্মিত প্রাচীরে বেষ্টিত থাকে এবং ইহাতে এমন এক প্রকার জৈব পর্দার আন্তরণ বর্তমান, যাহার মধ্য দিয়া জল অবাধে চলাচল করিতে পারে, কিন্তু

কোষ-রস (cell-sap) দ্রবীভূত বিভিন্ন পদার্থ, যেমন গ্লুকোজ, K-লবণ, প্রভৃতির চলাচল সম্ভব নয়। এইরূপ কোন উদ্ভিদ-কোষকে যদি এমন কোন দ্রবণে নিমজ্জিত

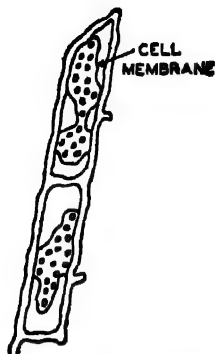


Fig. 70—প্লাজমোলিসিস

করা হয় বাহার গাঢ় এবং অভিস্রাবীর চাপের মান কোষের অভ্যন্তরস্থ দ্রবণের অনুরূপ মান অপেক্ষা কম, তাহা হইলে কোষটির আকারের বিশেষ কোন লক্ষণীয় পরিবর্তন ঘটে না, কারণ শক্ত কোষ-গাত্রের মধ্য দিয়া বাহির হইতে কোষের ভিতরে জল প্রবেশ করিতে পারে না। কিন্তু কোষটিকে যদি এমন কোন দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয় বাহার গাঢ় কোষ-রসের গাঢ় অপেক্ষা অধিক, তাহা হইলে কোষের অভ্যন্তর হইতে অভিস্রাবণ ক্রিয়ার ফলে জল ধীরে ধীরে বাহিরের দ্রবণটিতে চলিয়া আসে।

ইহার ফলে কোষটির পর্দার আংশিক সংকোচন ঘটে এবং

অনুবীক্ষণ যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষা করিলে উহাকে 70 নং চিত্রের স্থান চূপসানো দেখায়। এই ঘটনাকে বলা হয় প্লাজমোলিসিস (Plasmolysis)। কোষটিকে কোন উপযুক্ত রঞ্জক পদার্থ, যেমন—ইণ্ডিগো কারমিন, প্রভৃতি দ্বারা রঞ্জিত করিলে কোষের পর্দার এইরূপ সংকোচন অনুবীক্ষণ যন্ত্রে সহজেই লক্ষ্য করা যায়।

দৃষ্টি বিভিন্ন দ্রবণের আপেক্ষিক অভিস্রাবীর-চাপ পরিমাপ করিতে উল্লিখিত তথ্যটি সার্থকভাবে প্রয়োগ করেন। যে দুইটি দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ তুলনা করিতে হইবে, তাহাদের মধ্যে উপযুক্ত কোন উদ্ভিদ-কোষ স্থাপন করা হয় এবং কোন দ্রবণটিকে কিরূপ মাত্রায় লঘু করিলে কোষের পর্দার উল্লিখিত রূপ সংকোচন-ক্রিয়া মাত্র শুরু হয় তাহা লক্ষ্য করা হইয়া থাকে। যে-সকল দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান সমান, তাহাদের সম-অভিস্রাবীর (isotonic or isosmotic) দ্রবণ বলা হয়।

উদ্ভিদকোষের পরিবর্তে রক্তের লোহিত-কণিকাও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ গাঢ় দ্রবণের সংস্পর্শে আসিলে উহা সংকুচিত হয় এবং লঘু দ্রবণের সংস্পর্শে প্রসারিত হইয়া অবশেষে ফাটিয়া যায় (হেমোলিসিস, Haemolysis)। শতকরা 0.84 ভাগ গাঢ় বিশিষ্ট সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ রক্তরসের সহিত সম-অভিস্রাবীর এবং চিকিৎসাশাস্ত্রে এই গাঢ়বিশিষ্ট সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ প্রমাণ লবণ-জল (normal saline) বলিয়া পরিচিত।

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, 'সম-অভিস্রাবীর' কথাটি সকল ক্ষেত্রে ঠিক একই অর্থে ব্যবহৃত হয় না, কারণ অধিকাংশ প্রাকৃতিক পর্দাই নিখুঁতভাবে আংশিক-প্রবেশ

নহে। বস্তুতঃপক্ষে, উহার কোন কোন দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে কিছু মাত্রার প্রবেশ, কিন্তু অগ্ৰান্ত দ্রাব্য পদার্থের পক্ষে সম্পূর্ণ অপ্রবেশ। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, মানবদেহের রক্তের লোহিতকণিকাসমূহ রক্ত-রসে-বর্তমান অধিকাংশ অয়নের পক্ষেই প্রবেশ, কিন্তু  $\text{Na}^+$  এবং  $\text{K}^+$  অয়নের পক্ষে প্রায় সম্পূর্ণ অপ্রবেশ। সুতরাং উদ্ভিদ-কোষের প্রাক্‌মোলিসিস পরীক্ষার ভিত্তিতে যদি দুইটি দ্রবণ পরস্পর সম-অভিস্রাবীর (isotonic) হয়, তাহা হইলে বলা যায় যে, অপ্রবেশ্য দ্রাব্য পদার্থ-সমূহের আপেক্ষিকে উহাদের অভিস্রাবীর-চাপ অবশ্যই পরস্পর সমান হইবে ; কিন্তু যদি এই দ্রবণ দুইটিতে কোষ-গাত্রেয় পক্ষে অপ্রবেশ্য দ্রাব্য পদার্থ বিভিন্ন পরিমাণে থাকে, তাহা হইলে সেই সম-অভিস্রাবীর দ্রবণ দুইটির মোট অভিস্রাবীর-চাপ সমান না-ও হইতে পারে। পক্ষান্তরে, কোষের ভিতরের ও বাহিরের দুইটি দ্রবণের অভিস্রাবীর-চাপ সমান হইলেও উহাদেব মধ্যে কোন-কোন দ্রাব্য পদার্থের গাঢ়ত্ব অসমান হইতে পারে।

প্রাণিদেহে অভিস্রাবণের ভূমিকা ( Osmosis in Living Organism ) : পারিপার্শ্বিক হইতে প্রাণিকোষে জল সরবরাহের মাত্রা মুখ্যতঃ অভিস্রাবণ-ক্রিয়া দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় এবং এই কারণে জীববিদ্যা, চিকিৎসাসাশ্ত্র ও বিজ্ঞানের অগ্ৰান্ত শাখায় উহার ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ। কোষের অন্তর্মুখী বা বহির্মুখী অভিস্রাবীর প্রবাহ অত্যধিক মাত্রার বৃদ্ধি পাইলে কোষের কার্যক্ষমতা ব্যাহত হয় এবং অবশেষে উহা বিনষ্ট হইতেও পারে। সুতরাং কোষের স্বাস্থ্য বজায় রাখিতে হইলে কোষের ভিতরের ও বাহিরের তরল পদার্থগুলির অভিস্রাবীর সাম্যাবস্থার থাকা প্রয়োজন। এই কারণেই চিকিৎসাক্ষেত্রে ইঞ্জেক্সনের উদ্দেশ্যে রক্ত-রসের সহিত সম-অভিস্রাবীর দ্রবণ ব্যবহার করা হয়। থাকে। বিশুদ্ধ জল ইঞ্জেক্সন দ্বারা অধিক পরিমাণে দেহে প্রবেশ করানো হইলে অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার ফলে উহা কোষে প্রবেশ করিয়া রক্তের হেমোলিসিস ঘটাইতে পারে। প্রাণিদেহে ইহার ফলাফল অতি বিপজ্জনক। মানবদেহের নিজস্ব এমন একটি বিশেষ জৈবিক কলাকৌশল আছে বাহার ফলে দেহাভ্যন্তরস্থিত তরলের অভিস্রাবীর-চাপের মান সর্বদা মোটা-মুটিভাবে অপরিবর্তিত থাকে। রক্তের অভিস্রাবণ-চাপ যদি কিড্‌নীর উদ্‌দৈষ্টিক রক্তচাপ অপেক্ষা অধিক হইয়া পড়ে, তাহা হইলে মূত্রের পরিমাণ হ্রাস পাইবার প্রবণতা দেখা দেয় এবং ইহার ফলে শারীরিক সুস্থতা বিশেষভাবে ব্যাহত হয়। ৬৭নং চিত্রে প্রদর্শিত চাপ P-এর মান যদি অভিস্রাবীর চাপ অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলেও এইরূপ অবস্থার উৎপত্তি ঘটিতে পারে, কারণ এই অবস্থায় কোষের ভিতর হইতে বাহিরে তরলের কোনরূপ প্রবাহ হইবে না (প্রকৃতপক্ষে, ইহার



বিপরীত-দিকে তরল প্রবাহিত হইয়া থাকে)। এই কারণে উচ্চ রক্তচাপ, অথবা রক্তরসের উচ্চ অভিস্রাবী-চাপ কিড্‌নীর কার্যক্ষমতার পক্ষে অত্যন্ত বিপজ্জনক।

**আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার প্রকৃতি** (The Nature of Semipermeable Membranes) : আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার ভিতর দিয়া কোন কোন দ্রবণের পদার্থ অবাধে চলাচল করিতে পারে, অথচ অপর কোন-কোন পদার্থের চলাচল বাধাপ্রাপ্ত হয় কেন, তাহা এখনও পর্যন্ত সঠিকভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব হয় নাই। বিভিন্ন বিজ্ঞানী বহু বিভিন্ন তত্ত্বের সাহায্যে ইহা ব্যাখ্যা করিতে চেষ্টা করিয়াছেন ; যেমন—(i) হাঁকনি ক্রিয়া (sieve action), অথবা (ii) পর্দার উপাদানের মধ্যে দ্রাব্যের তুলনায় দ্রাবকের অধিকতর দ্রাব্যতা, অথবা (iii) উভয়ের সংযোগে কোন অস্থায়ী রাসায়নিক যৌগ গঠন, অথবা (iv) পর্দার কৈশিক নলের গায়ে দ্রাবকটিক অবশোষণ ক্রিয়া, ইত্যাদি। কিন্তু এই তত্ত্বগুলির কোনটিরই যথাার্থ্য এখনও নিশ্চিত-রূপে প্রতিপন্ন করা সম্ভব হয় নাই।

অভিস্রাবণ-ক্রিয়ার তাপগতীয় ব্যাখ্যা অবশ্য নিম্নোক্তই সহজ। দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণের বাষ্পচাপের মান কম এবং এই কারণে আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার কৈশিক নলগুলির মধ্য দিয়া দ্রাবক-বাষ্প উচ্চ বাষ্পচাপ-পার্থ (অর্থাৎ দ্রাবক) হইতে নিম্ন বাষ্পচাপ-পার্থে (অর্থাৎ দ্রবণে) পাতিত হইয়া থাকে। বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করিলে যে-কোন তরলের বাষ্পচাপ যেহেতু বৃদ্ধি পাইয়া থাকে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে-চাপ প্রয়োগ করিলে দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ পরস্পর সমান হইবে তাহাই দ্রবণটির অভিস্রাবী চাপ ; এবং, পর্দাটির আংশিক-প্রবেশ্য প্রকৃতির মূল কারণ যাহাই হউক না কেন, অভিস্রাবী চাপ নির্ধারণের যে-কোন পদ্ধতিতে এই চাপটিই পরিমাপ করা হয়।

এই সমস্ত ভািত্তিক আলোচনার মধ্যে না বাইয়াও ইহা বুঝা একান্ত প্রয়োজন যে, অভিস্রাবী চাপ একটি অন্তর্নিহিত ধর্ম এবং আংশিক-প্রবেশ্য পর্দার উপস্থিতিতেই ইহা প্রকাশ পায়, অন্তর্ধান নয়। সুতরাং, অনেক দ্রবণের অভিস্রাবী চাপের মান কয়েক শত বায়ুচাপের সমান হইতে পারে, কিন্তু তথাপি এইসকল দ্রবণ সম্পূর্ণ নিরাপদে সাধারণ কাচপাত্র রাখা যায়, তাহাতে পাত্রের আকার-আকৃতি কিছুমাত্র বাহ্যত হয় না।

**আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট আংশিক-প্রবেশ্য পর্দা** (The Perfect Semipermeable Membrane) : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন আংশিক-প্রবেশ্য পর্দাই সম্পূর্ণ আদর্শ প্রকৃতিবিশিষ্ট বা নিখুঁত নহে, অর্থাৎ অদ্যাপি যত প্রকার

আংশিক-প্রবেশ পর্দা প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে তাহাদের সকলের মধ্য দিয়াই দ্রাব্য পদার্থসমূহ অজ্ঞাধিক মাত্রায় চলাচল করিতে পারে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক-প্রবেশ পর্দা সর্বক্ষেত্রে কঠিন পদার্থ দ্বারা প্রস্তুত না-ও হইতে পারে। কোন কোন তরল স্তর, এমন কি, গ্যাসীয় স্তরও আংশিক-প্রবেশ পর্দা হিসাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে। বস্তুতঃপক্ষে, বায়ু অথবা যে-কোন গ্যাসীয় দশাকে আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ পর্দার সর্বাধিক নিকটবর্তী অবস্থা বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে; কারণ কোন দ্রবণ ও বিভিন্ন দ্রাবককে একটি আবদ্ধ স্থানে রাখিলে দ্রাবকটি গ্যাসীয় দশার মধ্য দিয়া দ্রবণ হইতে দ্রাবকে চলিয়া আসিতে পারে, কিন্তু অনুঘাতী দ্রাব্যের পক্ষে ইহা আদৌ সম্ভব নহে (বাষ্পচাপ-ভ্রাস বিষয়ক পরীক্ষাটি প্রকৃষ্টা, ২৭৩ পৃষ্ঠা, 73 নং চিত্র)। সুতরাং আংশিক-প্রবেশের সংজ্ঞা অনুসারে এই গ্যাসীয় দশাকে আংশিক-প্রবেশ পর্দারূপে গণ্য করা সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত। বস্তুতঃপক্ষে, ইদানীংকালে অভিস্রাবীর চাপ নির্ধারণের পরীক্ষাদিতে দ্রবণ ও দ্রাবকের মধ্যবর্তী বায়ুপূর্ণ স্বল্পায়তন স্থানকে আদর্শ প্রকৃতির আংশিক-প্রবেশ পর্দারূপে ব্যবহার করা সম্ভব হইয়াছে।

ভ্যান্ট্ হফ্-এর অভিস্রাবীর চাপ সমীকরণ ও তাঁহার লঘু জ্বৰণ তত্ত্ব (Van't Hoff's Equation of Osmotic Pressure and his Theory of Dilute Solution): পৃষ্ঠা-১১৩-এ প্রমুখ বিজ্ঞানীর অভিস্রাবীর চাপ সম্পর্কিত বহু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ধারণ করিয়াছিলেন; কিন্তু এই সকল তথ্যাদির মধ্যে কোনরূপ পারস্পরিক যোগসূত্র, অথবা উহাদের তাৎপর্য তাহার সঠিকভাবে উপলব্ধি করিতে সক্ষম হন নাই। বিজ্ঞানী ভ্যান্ট্ হফ্-ই (1885) সর্বপ্রথম এইসকল তথ্যাদির মধ্যে একটি সুনির্দিষ্ট সম্পর্ক আবিষ্কার করেন। তিনি প্রতিপন্ন করেন যে, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু জ্বৰণের অভিস্রাবীর চাপ সম্পর্কিত যাবতীয় তথ্যাদি নিম্নলিখিত একটি মাত্র সমীকরণ দ্বারা সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে,

$$\pi = cRT, \pi V = nRT \text{ (ভ্যান্ট্ হফ্ সমীকরণ) } \dots \dots (12.1)$$

এই সমীকরণে  $\pi$  হইল অভিস্রাবীর চাপ,  $c$  মোলার গাঢ়তা (গ্রাম-মোল/লিটার),  $R$  সার্বজনীন গ্যাসীয় ধ্রুবক এবং  $T$  হইল তাপমাত্রার চরম মান। এই সমীকরণটি আদর্শ গ্যাস সমীকরণের ( $PV = nRT$ ; পৃষ্ঠা ৮) সহিত অভিন্ন। ভ্যান্ট্ হফ্ এই সাদৃশ্যের উপর বিশেষ জোর দেন এবং গ্যাসীয় অবস্থার ও দ্রবণ অবস্থার পদার্থের আচরণের অভিন্নতা ইহা হইতে প্রমাণিত করিতে সচেষ্ট হন।

ড্যাণ্ট হফ্‌ উল্লিখিত সিদ্ধান্তটিকে তাঁহার ঐতিহাসিক গুরুত্বপূর্ণ লঘু দ্রবণ-ভস্মে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করিয়াছিলেন : কোন লঘু দ্রবণে দ্রাবকের আয়তনের তুলনায় দ্রাবকের আয়তন যদি নিতান্তই নগণ্য হয়, তাহা হইলে ঐ দ্রবণস্থিত পদার্থের অভিস্রাবী চাপ, পদার্থটি গ্যাসীয় অবস্থায় দ্রবণের সমান আয়তন ব্যাপিয়া থাকিলে উহার গ্যাসীয় চাপের যে মান হইত, তাহার সমান হইয়া থাকে।

আধুনিক ভৌত রসায়নে এই আপাত-সাদৃশ্যের উপর আর কোর দেওয়া হয় না। কারণ, ইহা বুঝা গিয়াছে যে, গ্যাসীয় চাপ ও অভিস্রাবী চাপের উৎপত্তি সম্পূর্ণ ভিন্ন কারণে হয়। গ্যাস-আধারের গাভের উপর গতিশীল অণুসমূহের সংঘর্ষের ফলে গ্যাসীয় চাপের সৃষ্টি হয়। পক্ষান্তরে, যে চাপ প্রয়োগ করিলে পর্দার উভয় পার্শ্বে দ্রাবকের অ্যাকটিভিটি (activity or chemical potential) সমান হয়, অর্থাৎ উহাদের সাম্যাবস্থা ঘটে, তাহাই হইল অভিস্রাবী চাপ। বস্তুতঃ আজকাল সকল সমাবর্তী ধর্মই তাপগতি বিজ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে আলোচিত হয়।

### অভিস্রাবী চাপের সূত্রসমূহ

(Laws of Osmotic Pressure)

বরেল সূত্র, চার্লস সূত্র ও আভোগ্যাড্রো সূত্রের সহিত সাদৃশ্য দেখাইবার উদ্দেশ্যে ড্যাণ্ট হফ্‌-সমীকরণটিকে প্রায়শঃই নিম্নলিখিত তিনটি আংশিক সূত্রের আকারে প্রকাশ করা হয়।

১ নং সূত্র : স্থির তাপমাত্রায় কোন নির্দিষ্ট দ্রবণের অভিস্রাবী চাপ উহার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক ( $\pi \propto c$ ;  $\propto$  চিহ্নটির অর্থ হইল ‘সমানুপাতিক’ )।

যেহেতু  $c \propto \frac{1}{V}$ , অতএব দেখা যাইতেছে যে, অভিস্রাবী চাপ বরেল সূত্রের অনুরূপ সূত্র মানিয়া চলে। ইহার সভ্যতা শর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী বার্কলে ও হার্টলে কর্তৃক প্রাপ্ত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকা হইতে প্রতিপন্ন হয়। ইহা বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে,  $\pi V$ -এর মান ২২.৪ লিটার-বায়ুচাপ, বাহা আদর্শ গ্যাসের  $PV$ -এর মানের সমান ( $0^\circ K$ )।

অভিস্রাবী চাপ ও গাঢ়ত্ব ( $T=0^\circ C$ )

মোল/লিটার $c$	এক মোল দ্রাব্য পদার্থ যে আয়তন দ্রবণে বর্তমান ( $V$ লিটার)	অভিস্রাবী চাপ $\pi$ (বায়ুচাপ)	$\pi/c$	$\pi V$
0.02922	34.223	0.655	22.416	22.416
0.05843	17.114	1.310	22.420	22.419
0.0970	10.309	2.18	22.474	22.474
0.1315	7.604	2.95	22.493	22.432
0.2739	3.650	6.14	22.417	22.417

২ নং সূত্র : স্থির গাঢ়তাবিশিষ্ট কোন দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ চরম তাপ-মাত্রার সহিত সমানুপাতিক ( $\pi \propto T$ ) ভাবে পরিবর্তিত হয়।

ইহা লক্ষণীয় যে, অভিস্রাবীর চাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাব গ্যাসীয় চাপের উপর তাপমাত্রার প্রভাবের সম্পূর্ণ অনুরূপ (চার্লস সূত্র)। শর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী মর্স ও ফ্রেজার কর্তৃক প্রাপ্ত পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নোক্ত তালিকাটি হইতে এই সূত্রটির যথার্থ্য প্রতিপন্ন হয়।

c=32.6 গ্রাম/লিটার =0.1 মোলাল	তাপমাত্রা, °C						
	0°	5°	10°	15°	20°	40°	60°
অভিস্রাবীর চাপ, $\pi$ ( বায়ুচাপ )	2.43	2.45	2.50	2.54	2.59	2.56	2.72
$\frac{\pi}{T} \times 1000$	8.90	8.81	8.83	8.82	8.84	—	—

৩ নং সূত্র : স্থির মাত্রায় একই আয়তন যে কোন দ্রাবকে সমান মোল পরিমাণ বিভিন্ন দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করা হইলে এই সকল দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান পরস্পর সমান হইবে।

যেহেতু বিভিন্ন পদার্থের সমান মোল পরিমাণের মধ্যে সমান সংখ্যক অণু বর্তমান থাকে, অতএব এই সূত্রটিকে গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য আ্যাভোগাড্রো সূত্রের অনুরূপ মনে করা যাইতে পারে। এই সূত্রের সহজ অর্থ হইল এই যে, একই তাপমাত্রায় বৃহৎ বা ক্ষুদ্র যে-কোন দ্রাব্য পদার্থের প্রত্যেকটি অণু একই পরিমাণ অভিস্রাবীর চাপ উৎপন্ন করে। উদাহরণরূপ বলি যায়, কয়েক শত-সহস্র আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি বৃহদাকার প্রোটিন অণুর অভিস্রাবীর চাপ অতিকুদ্র যে-কোন অণু, ধরা যাক, একটি ইউরিয়া অণুর অভিস্রাবীর চাপের সমান। শুধু অভিস্রাবীর চাপই নহে, সকল সমাবর্তী ধর্মের মান সম্বন্ধেই এই একই নিয়ম প্রযোজ্য। ইহা অনেকটা ভোট দান ক্ষমতার মত। বিরোটকায়-ই হউক বা ক্ষুদ্রকায়-ই হউক সকল ব্যক্তির ভোটাদিবার সমান।

অভিস্রাবণ চাপ ও তাপগতি বিজ্ঞান : তাপগতি বিজ্ঞান দ্বারা অভিস্রাবণ চাপের মান অর্থাৎ ভ্যান্ট-হফ-সূত্র প্রতিপাদন করা সম্ভব নহে। রাউল্ট-সূত্রের সত্যতা মানিয়া লইয়া তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে ভ্যান্ট-হফ-সূত্র প্রতিপাদন করা যায়, কিম্বা তদ্বিরূপীত (Vice versa) (পৃ: ২৬৯)। কিন্তু শুধুমাত্র তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে ইহাদের কাহাকেও প্রতিপাদন করা যায় না (চাত্রদের ইহা

বিশেষভাবে লক্ষণীয়, কারণ ইহা দ্বারা তাপগতি বিজ্ঞানের সীমাবদ্ধতা সম্বন্ধে ধারণা পরিষ্কার হইবে)। অবশ্য হেনরী সূত্র মানিয়া লইয়া লঘু দ্রবণে রাউল্ট-সূত্রের অনিবার্যতা প্রমাণ করা যায় (পৃ: ২৭২)। এবং, রাউল্ট-সূত্র হইতে তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে অল্প সমস্ত সমাবর্তী ধর্মের সমীকরণ প্রতিপাদন করা যায়। এই হিসাবে হেনরী সূত্রকে সকল সমাবর্তী ধর্মের মূল ভিত্তি বলা হয়।

(অভিস্রাবণ চাপের তাপগতীয় আজিক ব্যাখ্যার জন্য পৃ: ২৫৮ দ্রষ্টব্য)

**ড্যাণ্ট্‌ হফ্‌ সমীকরণ হইতে বিচ্যুতি (Deviation from Van't Hoff's Equation) :** ড্যাণ্ট্‌ হফ্‌ সমীকরণটি ( $\pi V = cRT$ ) কেবলমাত্র অ-ভাঙে-বিস্লেষ্ট পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে এবং আদর্শ গ্যাসের সহিত সাদৃশ্য বুঝাইবার জন্য এইরূপ দ্রবণকে আদর্শ দ্রবণ (ideal solution) বলা হয়। বাস্তব ক্ষেত্রে অবশ্য নিম্নলিখিত তিনটি কারণে ড্যাণ্ট্‌ হফ্‌ সমীকরণ হইতে কোন কোন ক্ষেত্রে যথেষ্ট বিচ্যুতি ঘটিতে পারে :

- (i) দ্রাব্য পদার্থের অত্যধিক গাঢ় ,
- (ii) দ্রবণে সংযোজন-ক্রিয়া ( পৃ: ২৯২ দ্রষ্টব্য ),
- (iii) দ্রবণে বিয়োজন-ক্রিয়া ( পৃ. ২৯০ দ্রষ্টব্য )।

(i) দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব যথেষ্ট অধিক হইলে দ্রবণের অভিস্রাবী চাপের মান ড্যাণ্ট্‌হফ্‌-সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত মান অপেক্ষা বেশী হইয়া থাকে; অর্থাৎ  $\pi$   $c$ -এর সঙ্গে সমানুপাতিক অপেক্ষা অধিক হারে বাড়ে। 30°C তাপমাত্রায় ইন্ধুশর্করা দ্রবণের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী ফ্রেজার ও মিরিক (Frazer & Myrick, 1916) কর্তৃক প্রাপ্ত পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে নিম্নের তালিকাটি হইতে ইহা বুঝা যায়। আদর্শ আচরণ হইতে এইরূপ বিচ্যুতির মূল কারণ সম্বন্ধে জল-সংযোজন (hydration), অনাদর্শ আচরণ, ইত্যাদি বহুপ্রকার অনুমান করা হইয়াছে, কিন্তু অদ্যাবধি কিছুই নিশ্চিতভাবে প্রমাণিত করা যায় নাই।

গাঢ় দ্রবণের অভিস্রাবী চাপ

গাঢ়ত্ব (মোলার)	লক্ষিত অভিস্রাবী চাপ ( বায়ু চাপ )	গণনাঙ্কিত অভিস্রাবী চাপ	শতকরা বিচ্যুতি
0.10	2.47	2.47	0
1.00	27.22	24.72	9
2.00	58.37	49.40	15
3.00	95.16	74.20	23
4.00	138.96	98.90	28
5.00	187.3	123.60	36
6.00	232.8	148.30	56

**অভিস্রাবীয়া চাপ হইতে আণবিক ওজন নির্ধারণ (Determination of Molecular Weight from Osmotic Pressure Measurements) :**  
 $\pi V = (g/M) RT$  সমীকরণটিতে আণবিক ওজন,  $M$ , ব্যতীত অপর রাশিগুলি সরাসরি পরিমাপযোগ্য ; সুতরাং  $M$ -এর মান সহজেই গণনা করা যায়। এই পদ্ধতিটির তত্ত্বীয় ভিত্তি যথেষ্ট সূক্ষ্ম হইলেও অভিস্রাবীর চাপ পরিমাপের বিভিন্ন বাস্তব অসুবিধার জন্য সাধারণ অণুর আণবিক ওজন নির্ধারণে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার নিতান্তই সীমিত। পলিমারে, বৃহদাকার অণু (Polymers), প্রোটিন, ইত্যাদি উচ্চ আণবিক ওজনবিশিষ্ট পদার্থের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতিটি বিশেষ সহায়ক এবং ইদানীং ইহা অতি ব্যাপকভাবে প্রয়োগ করা হইয়া থাকে (উদাহরণ. ৪ দ্রষ্টব্য)। উদাহরণরূপ বলা যায়, হিমোগ্লোবিনের আণবিক ওজন অভিস্রাবী-চাপ পদ্ধতির দ্বারা সর্বপ্রথম নির্ধারিত হইয়াছিল ; এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মান হইল ৬৪,০০০, এবং দেখা গিয়াছে যে, সকল প্রাণিদেহের হিমোগ্লোবিনের আণবিক ওজনের মান একই। নিম্নের উদাহরণগুলি হইতে আণবিক ওজন গণনার এই পদ্ধতিটি সহজেই বুঝা যাইবে।

**সংখ্যাগত গণনাপদ্ধতি (Numerical Calculations) :** এই পদ্ধতিতে ক্ষেত্রবিশেষে নিম্নলিখিত সমীকরণগুলি ব্যবহার করিতে হইবে (পৃ: ৩০ দ্রষ্টব্য)

$$(i) \pi = cRT, (ii) \pi V = nRT \text{ এবং } (iii) \pi V = (g/M)RT$$

যে ক্ষেত্রে গাঢ়ত্বের মান সরাসরি মোল/লিটার এককে প্রকাশিত হয়, সেইক্ষেত্রে প্রথম সমীকরণটি বিশেষ কার্যকরী হইয়া থাকে ; যে ক্ষেত্রে ত্রুণীভূত পদার্থের পরিমাণ মোল হিসাবে দেওয়া থাকে, সেই ক্ষেত্রে দ্বিতীয় সমীকরণটি ব্যবহার করিতে হইবে, এবং জ্যাব পদার্থের পরিমাণ গ্রাম হিসাবে দেওয়া থাকিলে, অথবা আণবিক ওজন গণনা করিতে হইলে তৃতীয় সমীকরণটির প্রয়োগ বিশেষভাবে সুবিধাজনক।

**উদাহরণ ১.**  $15^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় প্রতি লিটারে ১ গ্রাম ইউরিয়াবিশিষ্ট একটি দ্রবণের অভিস্রাবী চাপ হইল ৩০৪ মি. মি.। ইউরিয়ার আণবিক ওজন গণনা কর।

$\pi V = (g/M)RT$  সমীকরণটি এই ক্ষেত্রে ব্যবহার করিতে হইবে। প্রদত্তসারে  $\pi = 304/760$  বায়ুচাপ এবং  $V = 1$  লিটার।

$$\text{সুতরাং, } \frac{304}{760} \times 1 = \frac{1}{M} \times 0.0821 \times 288, \text{ অর্থাৎ } M = 59.1$$

**উদাহরণ ২.**  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় দশমাংশ-নর্মাল (N/10) সর্ববা দ্রবণের অভিস্রাবী চাপ গণনা কর।

$\pi = cRT$  সমীকরণটি এখানে ব্যবহার করিতে হইবে। প্রদত্তসারে,  $c = 0.1$  এবং  $T = 273^{\circ}\text{K}$ ।

সুতরাং, দ্রবণটির অভিস্রাবী চাপ,  $\pi = 0.1 \times 0.0821 \times 273 = 2.24$  বায়ুচাপ  $= 2.24 \times 760$  মি. মি. পারদ  $= 1702.4$  মি. মি.।

উদাহরণ 3. প্রতি লিটারে 102 গ্রাম গ্লিসারিনবিহিষ্ট একটি দ্রবণ শতকরা 2 ভাগ গাঢ়-বিহিষ্ট একটি গ্লুকোজ দ্রবণের সহিত সম-অভিস্রাবী। গ্লিসারিনের আণবিক ওজন গণনা কর (গ্লুকোজের আণবিক ওজন=180)।

$\pi V = (g/M)RT$  সমীকরণের সাহায্যে গ্লিসারিন-দ্রবণটির ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে,  
 $\pi_1 = (102/M) RT$ ; এবং গ্লুকোজ দ্রবণের ক্ষেত্রে  $\pi_2 \times 0.1 = (2/180) RT$ ।

দ্রবণ দুইটি যেহেতু পবন্য সম-অভিস্রাবী, অতএব  $\pi_1 = \pi_2$ ।

$$\text{সুতরাং: } \frac{102}{M} \times RT = \frac{2}{180 \times 0.1} \times RT; \text{ অর্থাৎ } M = 918$$

উদাহরণ 4. 27°C তাপমাত্রার শতকরা 0.2 ভাগ গাঢ়বিহিষ্ট সেলুলোজ অ্যাসিটেটের অ্যাসিটোন দ্রবণ (আপেক্ষিক গুরুত্ব 0.8) অ্যাসিটোনের বিকল্পে 23.1 মি. মি. অভিস্রাবী চাপ প্রয়োগ কবে। সেলুলোজ অ্যাসিটেটের আণবিক ওজন গণনা কব।

অভিস্রাবী চাপ=23.1 মি. মি. অ্যাসিটোন

$$= 23.1 \times 0.80 / 13.6 \text{ সে. মি. পারদ} = 0.136/76 \text{ বায়ুচাপ}$$

$\pi V = (g/M) RT$  সমীকরণটি ব্যবহার করলে আমরা পাই :

$$M = \frac{gRT}{\pi V} = \frac{0.2 \times 0.082 \times 300}{(0.136/76) \times 0.1} = 27,500$$

ইহা লক্ষণীয় যে, যদিও অভিস্রাবী চাপ পরিমাপন দ্বারা বৃহদগুর আণবিক ওজন সহজেই পাওয়া যায়, অথ কোন সমাবর্তী ধর্ম পরিমাপ দ্বারা, এমনকি মোটামুটি সঠিক ভাবেও এই ক্ষেত্রে M এর মান পাওয়া সম্ভব নহে। কারণ পরিমাপের পক্ষে ইহা খুবই ক্ষুদ্র। উদাহরণ-স্বরূপ উপরোক্ত সেলুলোজ অ্যাসিটেট দ্রবণের স্ফুটনাংক উন্নয়ন নিয়ে গণনা করা হইল। [সমী. নং 13.9,  $K_b$  (অ্যাসিটোন) = -0.17]

$$\therefore \Delta T_b = 0.17 \frac{0.2 \times 1000}{(100 \times 0.8) \times 27,500}$$

$$= 1.6 \times 10^{-4} \text{°C} = 0.00016 \text{°C}$$

সুতরাং: কোন যন্ত্রে এত ক্ষুদ্র  $\Delta T$  ঠিকভাবে মাপা সম্ভব নহে।

## প্রশ্নমালা

অভিস্রাবী চাপ (Osmotic Pressure)

1. নিম্নলিখিত বিষয়গুলি ব্যাখ্যা কর : (i) অভিস্রাবণ, (ii) অভিস্রাবী চাপ, (iii) সম-অভিস্রাবী দ্রবণ, (iv) প্রাজমোলিসিস, এবং (v) আংশিক-প্রবেশ্য পদ।

2. দ্রবণের অভিস্রাবী চাপ পরিমাপের একটি পরীক্ষামূলক পদ্ধতি বর্ণনা কর এবং ইহার সাহায্যে কোন পদার্থের আণবিক ওজন কিভাবে গণনা করা যাইতে

পারে তাহা বুঝাইয়া দাও। এই পদ্ধতিটির সীমাবদ্ধতা বর্ণনা কর। এবং, ইহার ব্যবহারক্ষেত্র সম্বন্ধে মন্তব্য কর।

3. পরিব্যাপন, অভিস্রাবণ, ডিফুজি-বিপ্লবণ এবং ঘূর্ণনজনিত থিডান (Sedimentation) মূলতঃ এক, কারণ ইহাদের ফলে পদার্থের স্থানান্তর ঘটে। ইহাদের মধ্যে সূক্ষ্ম প্রভেদগুলি আলোচনা কর।

4. পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহের উপযোগিতার পারস্পরিক তুলনা কর। কোন অনুযায়ী অ-তড়িৎবিপ্লব পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের উদ্দেশ্যে তুমি যে পদ্ধতি অবলম্বন করিবে তাহা বর্ণনা কর। (ক) ইক্ষুশর্করা ও (খ) অ্যাসিটোনের আণবিক ওজন নির্ধারণে উল্লিখিত পদ্ধতিসমূহের কোনটি ব্যবহার করিতে হইবে?

5. অভিস্রাবীর চাপের সংজ্ঞা ও সূত্রসমূহ বর্ণনা কর এবং যে-সকল যুক্তির ভিত্তিতে ড্যাণ্ট্-হফ্ লঘু দ্রবণ ও গ্যাসীয় অবস্থার পারস্পরিক সাম্য প্রতিপন্ন করেন তাহা আলোচনা কর।  $10^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় শতকরা 2 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অ্যাসিটোনের জলীয় দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান হইল 590 মি. মি. পারদ। অ্যাসিটোনের আণবিক ওজন গণনা কর। [59'8]

$30^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 100 সি. সি. জলে  $0.184$  গ্রাম ইউরিয়ার একটি দ্রবণে অভিস্রাবীর চাপ হইল 56 মি. মি. পারদ। ইউরিয়ার আণবিক ওজন গণনা কর। [62'1]

$25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কোন পদার্থের শতকরা  $0.312$  ভাগ (ওজন/আয়তন) গাঢ়ত্ববিশিষ্ট একটি দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান হইল  $1.27$  বায়ুচাপ। পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর। [60'1]

6.  $20^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 লিটার জলে  $34.2$  গ্রাম ইক্ষুশর্করার একটি দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ  $2.522$  বায়ুচাপ হইলে গ্যাসীয় ধ্রুবক R-এর মান লিটার-বায়ুচাপ এককে গণনা কর। [0'0866]

7.  $10^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় একটি ইউরিয়া দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ হইল 500 মি. মি. পারদ। এই দ্রবণটিকে লঘুতর করা হইল এবং উহার তাপমাত্রা বর্ধিত করিয়া  $28.8^{\circ}\text{C}$  করা হইল। এই নূতন দ্রবণটির অভিস্রাবীর চাপ  $105.3$  মি. মি. হইলে উহার লঘুকরণের মাত্রা গণনা কর। [1 : 5]

8.  $24^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় একটি ইক্ষুশর্করা দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ হইল  $25.1$  বায়ুচাপ। দ্রবণটির গাঢ়ত্ব মোল / লিটার এককে প্রকাশ কর। [1'029 মোল / লিটার]

9.  $27^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট ইক্ষুশর্করা দ্রবণ (আণবিক ওজন 342) এবং শতকরা 5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট আকুরশর্করা দ্রবণের (আণবিক ওজন 180) অভিস্রাবীর চাপের মান নির্ণয় কর। ইক্ষুশর্করা দ্রবণটির সহিত কত গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট ইউরিয়া দ্রবণ (আণবিক ওজন 60) সম-অভিস্রাবীর হইবে?

[3 596 ; 6'834 বায়ুচাপ ; 0 877% ]



10. 0.1 গ্রাম পরিমাণ একটি উদারী তরলকে  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও 700 মিলিমিটার চাপে বাষ্পীভূত করিলে উহা 4 লিটার আয়তন অধিকার করে।  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় এই পদার্থটির শতকরা 2 ভাগ (গ্রাম / 100 সি. সি.) গাঢ়ত্ব-বিশিষ্ট দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান কত হইবে? [ 5.34 বায়ুচাপ ]

11. মানবদেহের রক্ত সাধারণ লবণের শতকরা 0.9 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের সহিত সম-অভিস্রাবীর; রক্তের অভিস্রাবীর চাপ কত? সাধারণ লবণের অভিস্রাবীর চাপ উহার তদ্বীর চাপের বিগুণ ধরিয়া লও। এত সাংখ্যাতিক বেশী চাপ সত্ত্বেও ধমনী ও শিরা ফাটিয়া যায় না কেন? [ 7.82 বায়ুচাপ ]

12.  $27^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় শতকরা 1 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অ্যালবুমিন (albumin) দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান হইল 371 মি. মি. জল। উহার আণবিক ওজন গণনা কর। [ 68,500 ]

13. অ্যালকোহলের একটি জলীয় দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপের মান হইল, ধরা যাক, 5 বায়ুচাপ। এই অভিস্রাবীর চাপ প্রয়োগ করিতেছে কে?—জল, না অ্যালকোহল? এই দ্রবণটির কি দুইটি পৃথক অভিস্রাবীর চাপ আছে: একটি জলের জন্য, এবং অপরটি অ্যালকোহলের জন্য? বিষয়টি বিশদভাবে আলোচনা কর।

14. ধরা যাক, গ্লুকোজের দুইটি বিভিন্ন নমুনা আছে; একটি হইল সাধারণ গ্লুকোজ এবং অপরটি  $\text{C}^{14}$  গ্লুকোজ (অর্থাৎ, সকল কার্বন-পরমাণুগুলি কার্বনের  $\text{C}^{14}$  আইসোটোপ দ্বারা গঠিত)।  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় শতকরা 1 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণের ক্ষেত্রে এই উভয় নমুনার অভিস্রাবীর চাপের মান কি একই হইবে? বিষয়টি গাণিতিক ভিত্তিতে আলোচনা কর। [ সাধারণ গ্লুকোজের ক্ষেত্রে P-এর মান মোটামুটিভাবে 7% বেশী, কারণ  $M_2$  7% কম ]

## ত্রয়োদশ অধ্যায়

### লঘু দ্রবণের ভৌত রসায়ন (II)

(Physical Chemistry of Dilute Solutions)

সমাবর্তী ধর্মাবলী : II. বাষ্পচাপ অবনমন এবং তৎসম্পর্কিত ধর্মসমূহ

#### (১) বাষ্পচাপ অবনমন (Lowering of Vapour Pressure)

বাষ্পচাপ অবনমনের রাউল্ট্ সূত্র (Raoult's Law for Vapour Pressure Lowering) :—কোন তরলে (দ্রাবক) কোন অনুঘাতী পদার্থ (দ্রাব্য) দ্রবীভূত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় বিত্ত দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা দ্রবণটির বাষ্পচাপের মান অপেক্ষাকৃত কম হয়। থাকে।

বহু বিভিন্ন জলীয় ও অজলীয় দ্রবণ সম্পর্কে ব্যাপক গবেষণার ফলে বিজ্ঞানী রাউল্ট্ (1886) এই বিষয়ে একটি সাধারণ সূত্র নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন বাহা রাউল্ট্ সূত্র নামে পরিচিত। এই সূত্রটি নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : কোন অনুঘাতী দ্রাব্য পদার্থ দ্বারা কোন দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের মান দ্রবণস্থিত দ্রাব্য পদার্থটির মোল-ভগ্নাংশের সমান। আপেক্ষিক অবনমন বলিতে বাষ্পচাপের অবনমন ও বিত্ত দ্রাবকের-বাষ্পচাপের অনুপাতকে বুঝানো হয়। [ প্রতীক ও সংকেত সম্বন্ধে পৃঃ ২১৪ দ্রষ্টব্য ]

বিত্ত দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ যদি যথাক্রমে  $P_0$  ও  $P$  হয়, তাহা হইলে বাষ্পচাপের অবনমন হইল  $P_0 - P$  ; সুতরাং, সংজ্ঞা অনুসারে, বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন হইল  $\frac{P_0 - P}{P_0}$  ।  $n_1$  মোল দ্রাবকে  $n_2$  মোল দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করিয়া যদি দ্রবণটি প্রস্তুত করা হইয়া থাকে, তাহা হইলে সংজ্ঞা অনুসারে দ্রাব্য পদার্থটির মোল-ভগ্নাংশ হইবে  $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$  । সুতরাং রাউল্ট্ সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\text{রাউল্ট্ সূত্র : } \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2 (\text{দ্রাব্য}) \quad \dots \quad (13.1)$$

এই সমীকরণটিতে দ্রাব্য পদার্থের মোল-ভগ্নাংশকে  $X_2$  দ্বারা প্রকাশ করা হইয়াছে।

রাউল্ট্ সূত্রের বিকল্প ভাষ্য (Alternative Statement of Raoult's

Law) : 13.1 নং সমীকরণটিকে অতি সহজেই কিছুটা ভিন্ন আকারে রূপান্তরিত করা যাইতে পারে। 13.1 নং সমীকরণের উভয় পার্শ্বকে  $1$  হইতে বিয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{P}{P_0} - \frac{1}{n_1 + n_2} = X_1 \text{ (দ্রাবক) অর্থাৎ } P = P_0 X_1 \quad (13.2)$$

উল্লিখিত সমীকরণে  $X_1$  হইলে দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশ। সুতরাং, রাউল্ট সূত্রটিকে অপেক্ষাকৃত সবল আকারে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে : যে-কোন দ্রবণের উপরিস্থিত বাষ্প দ্রাবকটির আংশিক বাষ্পচাপের মান বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ ও উহার মোল-ভগ্নাংশের গুণফলের সমান হইয়া থাকে। তাত্ত্বিক আলোচনাদিতে রাউল্ট সূত্রের এই আকাবটাই সর্বাপেক্ষা সহায়ক, এবং ছাত্রদের ইহা অবশ্যই মুখস্থ করা প্রয়োজন।

যে-কোন লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে  $n_1$  এর তুলনায়  $n_2$ -কে অগ্রাহ্য করা যাইতে পারে এবং এইক্ষেত্রে রাউল্ট সূত্রটিকে (13.1 নং সমীকরণ) নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায় :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} \text{ (অতি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্ট সূত্র) ... (13.3)}$$

20°C তাপমাত্রায় ম্যানাইট (mannite)-এর জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নীচের তালিকায় একত্রীকৃত তথ্যাদি হইতে রাউল্ট সূত্রের সত্যতা সহজেই প্রতিপন্ন হয়।

মোলালিটি	চাপ, $P_0$	$P_0 - P$	$(P_0 - P)/P_0 \times 10^3$		
			পরীক্ষামূলক মান	13.1 নং সম- করণের ভিত্তিতে গণনা প্রাপ্ত মান	13.3 নং সমী- করণের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান
0.0000	17.51	—	—	—	—
0.0984		0.0307	1.753	1.768	1.771
0.1977		0.0614	3.506	3.546	3.558
0.2962		0.0922	5.265	3.306	5.332
0.4938		0.1536	8.772	8.810	8.888
0.6934		0.2162	12.347	12.327	12.488
0.8922		0.2792	15.945	15.806	16.060
0.9908		0.3096	17.681	17.522	17.834

রাউল্ট সূত্র সম্পর্কে কয়েকটি মন্তব্য (Some Remarks on Raoult's Law) : রাউল্ট সূত্রের নিম্নলিখিত বিশিষ্টতাগুলি লক্ষণীয় :

(i) ইহা অ-ভলিউমিক পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য ; দ্রবণটি যত অধিক মাত্রায় লঘু হইবে সূত্রটি তত সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

(ii) এই সূত্রটিতে তাপমাত্রার কোন উল্লেখ নাই ; সুতরাং একটি নির্দিষ্ট দ্রবণের বাষ্প-চাপের আপেক্ষিক অবনমন সকল তাপমাত্রাতেই সমান হইবে।

(iii) যদি দ্রাব্য ও দ্রাবক দুইটিই উদারী (volatile) প্রকৃতির হয় (যথা বেঞ্জিন-টলুইন মিশ্রণ) তাহা হইলে রাউল্ট্ সূত্র (13.2) উভয়ের ক্ষেত্রেই প্রযুক্ত হইবে,  $P_1 = P_0^1 X_1$  এবং  $P_2 = P_0^2 X_2$  (অবশ্য  $P_1$  ও  $P_2$  আংশিক চাপ বুঝাইবে)।

(iv) ভ্যান্ট হফ্-এর তৃতীয় সূত্রের সহিত সামঞ্জস্য রাখিয়া রাউল্ট্ সূত্রের তৃতীয় ভাষ্য নিয়ন্ত্রণে লেখা যায় : সমান মোল পরিমাণ দ্রাব্য (অনুদারী ও অ-ভাঙিৎ বিশ্লেষ্য) সমান মোল পরিমাণ যে-কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করিলে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের মান তাপনিরপেক্ষভাবে সমান হয়।

(v) বিশেষভাবে লক্ষণীয় যে রাউল্ট্ সূত্রে কোন ধ্রুবক নাই, কিন্তু অগাধ সমাবর্তী ধর্মের সমীকরণে (Eqn. 12.1, 13.9 ও 13.11) একটি করিয়া ধ্রুবক বর্তমান (যথাক্রমে  $R$ ,  $K_b$  এবং  $K_f$ )।

রাউল্ট্ সূত্রের লৈঙ্গিক প্রকাশভঙ্গী (Graphical Representation of Raoult's Law) : 13.2 নং সমীকরণ ( $P = P_0 X_1$ ) হইতে বুঝা যায়, যে-কোন দ্রবণের আংশিক বাষ্পচাপের মানকে ( $P$ ) যদি দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশের ( $X_1$ ) সহিত বিন্দুপাত করা হয়, তাহা হইলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে এবং উহা মূলবিন্দুর মধ্য দিয়া। বিত্তক দ্রাবকের বাষ্পচাপবিন্দু ( $P_0$ ) পর্যন্ত প্রসারিত হইবে (২৯২ পৃষ্ঠার 80 নং চিত্র, A রেখা)। সুতরাং, রাউল্ট্ সূত্রটি প্রযোজ্য হইবার লেখচিত্রীয় শর্তটি অতি সহজ ও সুনির্দিষ্ট, অর্থাৎ যে-কোন অনুদারী দ্রাব্য পদার্থের যে-কোন মাত্রার দ্রবণের ক্ষেত্রে দ্রবণের বাষ্পচাপ ও দ্রাবকের মোল-ভগ্নাংশের পারস্পরিক লেখটি সরলরেখিক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইতে হইবে এবং মূলবিন্দু হইতে বিত্তক দ্রাবকের বাষ্পচাপবিন্দু পর্যন্ত প্রসারিত হইবে। ইহার সহিত হেনরী সূত্রের (২২২ পৃষ্ঠা) পার্থক্য লক্ষণীয়।

রাউল্ট্ সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of Raoult's Law) :  $P_0$  বাষ্পচাপবিশিষ্ট এক মোল দ্রাবককে  $P$  বাষ্পচাপ-বিশিষ্ট দ্রবণে স্থানান্তরকরণে প্রাপ্ত নীট কার্যের পরিমাণ (অর্থাৎ, মুক্ত-শক্তির হ্রাস),  $w'$ , নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যাইতে পারে (১৮৩ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) :

$$w' = - \Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad \dots \quad \dots \quad \dots (13.4)$$

উল্লিখিত স্থানান্তরকরণ যদি দ্রাবকে অভিশ্রাবীর পদ্ধতিতে কোন আংশিক-প্রবেশ পর্দার মধ্য দিয়া পরাবর্ত্যভাবে প্রবেশ করাইয়া নিষ্কাশন করা হয়, তাহা হইলে প্রাপ্ত নীট কার্যের পরিমাণ,  $w'$ , নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশিত হইয়া থাকে :

$$w' = \pi V \simeq \pi V_1$$

এই সমীকরণেই  $\pi$  হইল অভিশ্রাবীর চাপ এবং  $V$  হইল যে আয়তন দ্রবণে এক মোল দ্রাবক আছে, লব্ধ দ্রবণের ক্ষেত্রে যাহার মান দ্রাবকের মোলার আয়তন  $V_1$ -এর প্রায় সমান। কার্য ঘটিত উল্লিখিত পদ দুইটিকে পরস্পর সমান হিসাবে লিখিলে আমরা পাই :

$$\pi V_1 = RT \ln \frac{P_0}{P} = RT \ln \left[ 1 + \left( \frac{P_0 - P}{P} \right) \right]$$

লব্ধ দ্রবণের ক্ষেত্রে উল্লিখিত সমীকরণটি লেখা যাইতে পারে :

$$\pi V_1 = RT \frac{P_0 - P}{P} \left[ \text{যেহেতু } \ln(1+x) = x \right]_{x \rightarrow 0}$$

$$\therefore \frac{P_0 - P}{P_0} \simeq \frac{P_0 - P}{P} (\text{ঘাটামুটি}) = \frac{M_1 \pi}{\rho_1 RT} \left[ \text{যেহেতু } V_1 = \text{ভর/ঘনত্ব} = M_1/\rho_1 \right] \quad (13.5)$$

অর্থাৎ, বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনেব মান দ্রবণের অভিশ্রাবীর চাপেব সমানুপাতিক এবং এই কারণে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সহিতও সমানুপাতিক। লক্ষণীয় যে, এই প্রতিপাদনে (13.5) তাপগতির বহির্ভূত কোন প্রকার সূত্র বা সিদ্ধান্ত দরকার হয় নাই।

যদি  $V$  সি. সি. দ্রবণে  $n_2$  মোল দ্রব্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকে, তাহা হইলে ভ্যান্ট-হফ্ সমীকরণ হইতে আমরা পাই (12.1 সমীকরণ) :

$$\pi = cRT = (n_2/V)RT \simeq (n_2/V_1)RT$$

পূর্বোল্লিখিত (13.5) সমীকরণে  $\pi$ -এর এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2 M_1}{\rho_1 V_1} = \frac{n_2}{\rho_1 V_1 / M_1} = \frac{n_2}{w_1 / M_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad \dots \quad (13.6)$$

কারণ,  $\rho_1 V_1 =$  ভর  $w_1$ , এবং  $w_1 / M_1 =$  দ্রাবকের মোল-সংখ্যা,  $n_1$ । ইহাই রাউল্ট্ সূত্র (13.3 নং সমীকরণ)। এবং, লক্ষণীয় যে, এই প্রতিপাদন (13.3) বিস্তৃত তাপগতি বিজ্ঞানের সাহায্যে হয় নাই; তাপগতির অন্তর্নিহিত ভ্যান্ট হফ্ সূত্রের সাহায্য প্রয়োজন হইরাছে। পক্ষান্তরে, রাউল্ট্ সূত্রের যথার্থতা ধরিলে লইলে ভ্যান্ট হফ্ সমীকরণটি (12.1 নং সমীকরণ) সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

হেনরী সূত্র হইতে রাউল্ট্ সূত্র প্রতিপাদন : আমাদের প্রারম্ভিক সূত্র হইল হেনরী সূত্রের সার্বজনীন ভাবে প্রযোজ্য আকার—

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{ক্রবক (সমীকরণ নং 11.15 পৃঃ ২২৩)}$$

এই সূত্রটিকে একটি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা যাউক। যেহেতু বাষ্পীয় দশায় দ্রাবকের গাঢ়তা,  $C_1$ , তাহার আংশিক চাপের সহিত সমানুপাতিক, এবং লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে গাঢ়তা,  $C_2$ , মোল ভগ্নাংশের সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু উপরোক্ত সমীকরণকে নিম্নোক্তরূপে লিখিতে পারা যায়—

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{X_1} = \text{ক্রবক} = K \text{ (ধরা যাক)}$$

$$\text{অর্থাৎ, } P_1 = KX_1$$

এখানে  $P_1$  দ্রাবকের বাষ্পীয় চাপের এবং  $X_1$  উহার মোল ভগ্নাংশের সূচনা করে। বিশুদ্ধ দ্রাবকের ক্ষেত্রে  $P_1 = P_0$  এবং  $X_1 = 1$ । সুতরাং উপরোক্ত সমীকরণ নিম্নরূপ দাঁড়ায়—

$$P_0 = K \text{ সুতরাং, } P_1 = P_0X_1 \text{ (রাউল্ট্ সূত্র)}$$

যেহেতু সকল সমাবর্তী ধর্মই রাউল্টের বাষ্প-চাপ অবনমন সূত্র হইতে তাপ-গতীয় পদ্ধতিতে সহজেই প্রমাণ করা যায়, এবং লঘুদ্রবণে রাউল্ট্ সূত্র হেনরী সূত্রের একটি অনুসিদ্ধান্ত মাত্র, সুতরাং সহজ ও সরল হেনরী সূত্রকে লঘুদ্রবণের ভৌত রসায়নের মূল ভিত্তি বলিয়া ধরা হয়।

পরীক্ষার দ্বারা বাষ্পচাপের অবনমন নির্ধারণ (Experimental Determination of Lowering of Vapour Pressure) : বাষ্পচাপ অবনমনের মান সাধারণতঃ যেহেতু খুবই স্বল্প এবং বিশেষতঃ আমরা যেহেতু  $(P_0 - P)$  অন্তরফলটি নির্ধারণ করিতে চাই, অতএব এমন পদ্ধতি অবলম্বন করিতে হইবে যাহা খুবই সূক্ষ্ম পরিমাপক্ষম, এবং উহা অন্তর-পরিমাপক (differential) ধরণের হওয়া বাঞ্ছনীয়, অর্থাৎ অন্তরফল সরাসরি পরিমাপ করা প্রয়োজন। নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ সাধারণতঃ সমধিক প্রচলিত :

- (i) গ্যাস সম্পৃক্তকরণ পদ্ধতি (Gas Saturation Method)।
- (ii) অন্তর-পরিমাপক টেনসিমেটার পদ্ধতি (Differential Tensiometer Method)।
- (iii) সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি (Isopiestic Vapour Pressure Method)।

(i) গ্যাস সম্পৃক্তকরণ পদ্ধতি (Gas Saturation Method) :

(i) উপরে উল্লিখিত (ii) ও (iii) নং পদ্ধতি দুইটি নিশ্চল পদ্ধতি (static

methods) ; পক্ষান্তরে, গ্যাস সম্পৃক্তকরণ পদ্ধতিটি গভীর পদ্ধতির (dynamic method) একটি উৎকৃষ্ট উদাহরণ ; 71 নং চিত্রে ইহার যন্ত্রসজ্জা প্রদর্শিত হইল।

পরীক্ষণের দ্রবণপূর্ণ একাধিক ধৌত-বোতলের (চিত্রে একটি বোতল A প্রদর্শিত হইয়াছে) মধ্য দিয়া শুষ্ক বায়ু প্রবাহ অতি মন্থরগতিতে চালিত করা হয় ; ইহার ফলে

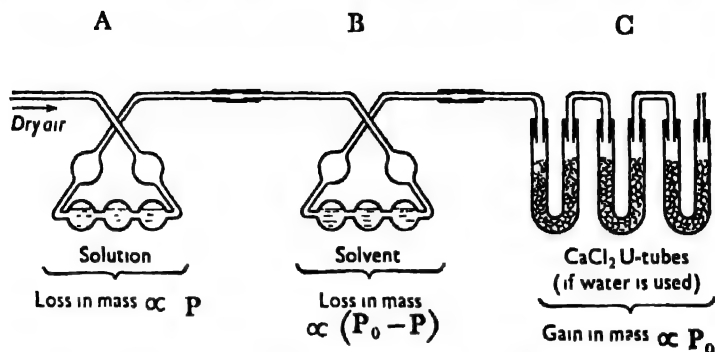


Fig 71 — বাষ্পচাপ-অবনমন নির্ধারণের গ্যাস সংপৃক্তকরণ পদ্ধতি

বায়ুস্রোত দ্রবণের বাষ্প দ্বারা P চাপ পর্যন্ত সম্পৃক্ত হয় (P হইল দ্রবণের সম্পৃক্ত চাপ)। ধৌত-বোতলসমূহের ওজন-হ্রাসের পরিমাণ দ্রবণের বাষ্পচাপ, P-এর সমানুপাতিক হইবে।

এই বায়ুকে অতঃপর বিত্ত্ব দ্রাবকপূর্ণ আর একটি ধৌত বোতলসমষ্টি, B-এর মধ্য দিয়া চালিত করা হয় ; কিছু পরিমাণ দ্রাবক বাষ্পীভূত হইয়া বায়ুর আংশিক বাষ্পচাপ P হইতে  $P_0$  (অর্থাৎ, বিত্ত্ব দ্রাবকের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ) পর্যন্ত বর্ধিত হয়। সুতরাং, এই বোতলসমষ্টির ওজন-হ্রাসের পরিমাণ  $(P_0 - P)$ -এর সমানুপাতিক। সুতরাং ইহাও একটি অন্তর-পরিমাপক পদ্ধতি।

এই সম্পৃক্ত বায়ুর বাষ্প শোষণ করিবার উদ্দেশ্যে উহাকে এখন কোন উপযুক্ত শোষক পদার্থ (জলীয় বাষ্পের ক্ষেত্রে গলিত  $\text{CaCl}_2$ )-পূর্ণ আর একটি U-নলসমষ্টি, C এর মধ্য দিয়া চালিত করা হয়। এই নলসমষ্টির ওজন বৃদ্ধির পরিমাণ  $P_0$ , অর্থাৎ দ্রাবকের সংপৃক্ত বাষ্পচাপের সমানুপাতিক। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\text{B-এর ওজন হ্রাস}}{\text{C-এর ওজন বৃদ্ধি}} = \frac{\text{B-এর ওজন হ্রাস}}{\text{A ও B-এর মিলিত ওজন হ্রাস}}$$

অতএব, A ও B, অথবা B ও C-এর ওজন পরিমাপ করিলে উল্লিখিত সমীকরণটির সাহায্যে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন নির্ধারণ করা যাইতে পারে।

(ii) টেলিমিটার যন্ত্রটি মূলতঃ দুইটি গোলকের সমন্বয় যাত্র, যাহারা একটি ভৈলপূর্ণ চাপ-পরিমাপক যন্ত্র দ্বারা পরস্পর সংযুক্ত থাকে ( 72 নং চিত্র )। গোলক দুইটির একটিতে দ্রবণ ও অপরটিতে বিশুদ্ধ দ্রাবক লওয়া হয়। এই উভয় গোলককেই একত্রে একটি বায়ু-নিষ্কাশন যন্ত্রের সহিত যুক্ত করা হয় এবং অতি সামান্য পরিমাণও কোন গ্যাস তরল দুইটিতে যেন দ্রবীভূত না থাকে সেই উদ্দেশ্যে উহাদের যত্নভাবে ফুটানো হয়। এখন গোলক দুইটির সহিত বায়ু-নিষ্কাশন যন্ত্রের সংযোগ বন্ধ করিয়া দিয়া উহাদের পরস্পরকে চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের মধ্য দিয়া সংযুক্ত করা হয়। এই অবস্থায় চাপ-পরিমাপক যন্ত্রটি হইতে বাষ্পচাপের অবনমন সরাসরি লক্ষ্য করা যায়।

(iii) দ্রবণের বাষ্পচাপ সম্পর্কিত পরীক্ষা-নিরীক্ষার ক্ষেত্রে সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতিটি একটি সর্বাধুনিক সংযোজন। এই পদ্ধতিতে দুইটি দ্রবণকে

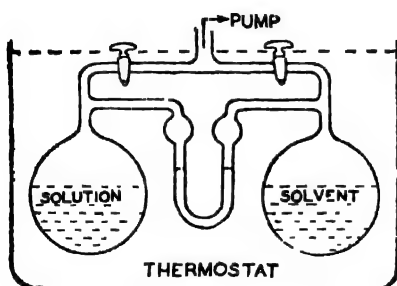


Fig 72—টেলিমিটার

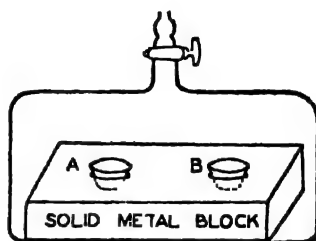


Fig 73—সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি

অতি স্বল্পচাপবিশিষ্ট কোন আবদ্ধ স্থানে পরস্পরের ভাপীয় সম্পর্কে রাখা হয় ; একটি দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটির বাষ্পচাপের মান অজ্ঞাত এবং অপর দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটি এমন লওয়া হয় যাহার বিভিন্ন গাঢ়ত্বের দ্রবণের বাষ্পচাপের মান পূর্ব হইতেই জানা আছে ( 73 নং চিত্র )। উভয় দ্রবণের বাষ্পচাপ পরস্পর সমান ( অর্থাৎ, মোলার গাঢ়ত্ব সমান ) না হওয়া পর্যন্ত কম গাঢ়ত্বের ( অর্থাৎ, অধিক বাষ্পচাপবিশিষ্ট ) দ্রবণটি হইতে দ্রাবক-বাষ্প পাতিত হইয়া অধিক গাঢ়ত্বের দ্রবণটিতে যুক্ত হইবে। এই অবস্থায় অসি'ল দ্রবণ দুইটি পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকিবে এবং জ্ঞাত দ্রাব্যটির দ্রবণের গাঢ়ত্ব পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করিলে অজ্ঞাত দ্রাব্যটির দ্রবণের বাষ্পচাপ সহজেই জানা যাইতে পারে।

বাষ্পচাপ অবনমন হইতে আণবিক ওজন গণনা ( Molecular Weight from Vapour Pressure Lowering ) : ধরা যাক,  $M_2$  আণবিক ওজনবিশিষ্ট  $\omega_2$  গ্রাম কোন দ্রাব্য পদার্থকে  $M_1$  আণবিক ওজনবিশিষ্ট  $\omega_1$  গ্রাম কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করা হইয়াছে। সুতরাং, দ্রাব্য পদার্থের মোলসংখ্যা,  $n_2 = \omega_2/M_2$  এবং দ্রাবকের মোলসংখ্যা,  $n_1 = \omega_1/M_1$ । লবু দ্রবণের ক্ষেত্রে



প্রযোজ্য রাউল্ট্ সূত্র সমীকরণে (13.3 নং সমীকরণে) উল্লিখিত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{z/M_2}{\omega_1/M_1} = \frac{\omega_2 M_1}{\omega_1 M_2} \quad (13.7)$$

সুতরাং, কোন দ্রবণের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন জানা থাকিলে এবং দ্রবণটির দ্রাবক ও দ্রাব্যের ওজন পরিমাণ জানিলে উল্লিখিত সমীকরণের সাহায্যে দ্রাব্য পদার্থটির আপেক্ষিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন পরিমাপের পরীক্ষাগত অমুবিধার জন্য এই পদ্ধতিটির ব্যবহার অপেক্ষাকৃত সীমিত।

বেঞ্জিনকে দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করিয়া এই পদ্ধতির সাহায্যে তাপথালিনের (আণবিক ওজন, 128) আণবিক ওজন নির্ণয় নিয়ের তালিকায় প্রদর্শিত হইয়াছে।

তাপথালিন (গ্রাম)	বেঞ্জিন (গ্রাম)	বোজেন (মোল-সংখ্যা)	বাষ্পচাপ (মি. মি.)	আণবিক ওজন (গণনাকৃত মান)
0.0000	26.53	0.340	639.85	—
0.7913	“	“	628.7	131.3
1.3141	“	“	621.6	131.7
1.8411	“	“	614.5	131.3
2.3446	“	“	607.4	129.2
3.3453	“	“	594.3	128.5

লক্ষ্যার্থীগণের পক্ষে বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, উপরোক্ত সমীকরণে যে  $M_1$  ব্যবহার করা হইয়াছে, তাহা তরল দ্রাবকটির আণবিক ওজন নহে, উহা বাষ্পের আণবিক ওজন। সুতরাং, জল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড ইত্যাদি দ্রাব্য অতি অধিক মাত্রায় সংযোজিত (associated) দ্রাবকও এইরূপ নির্ধারণ কার্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ উহাদের বাষ্প সাধারণতঃ এত স্বল্পমাত্রায় সংযোজিত অবস্থায় থাকে যে, উহাদের বাবা পবীক্ষার ফলাফল বিশেষ প্রভাবিত হয় না।

উদাহরণ 5.  $20^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ইথারের বাষ্পচাপ হটেল 442 মি. মি. পারদ। 50 গ্রাম ইথারে 6.1 গ্রাম পরিমাণ একটি পদার্থ দ্রবীভূত করিলে বাষ্পচাপ হ্রাস পাইয়া 410 মি. মি. হয়। পদার্থটির আণবিক ওজন কত? (ইথারের আণবিক ওজন, 74)।

এই ক্ষেত্রে,  $P_0 = 442$  মি. মি.  $P = 410$  মি. মি.  $P_0 - P = 442 - 410 = 32$  মি. মি.  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1}$  এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{442 - 410}{442} = \frac{6.1 \times 74}{M_2 \times 50}, \text{ অর্থাৎ, } M_2 = 124.4$$

$$n_2 = \frac{\omega_2}{M_2} = \frac{6.1}{M_2}$$

$$n_1 = \frac{\omega_1}{M_1} = \frac{50}{74}$$

আরও সঠিক সমীকরণটি (13.1 নং সমীকরণ)

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ ব্যবহার করিলে আমরা পাই } M_2 = 115.4$$

## (২) ফুটনাংক বৃদ্ধি (Elevation of Boiling Point)

তাত্ত্বিক আলোচনা (Theoretical): যে-কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ যেহেতু বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম, অতএব সহজেই বুঝা যায়, যে-কোন দ্রবণ বিশুদ্ধ দ্রাবকের ফুটনাংক অপেক্ষা অধিক তাপমাত্রায় ফুটেবে।

‘জ্বলন ও জ্বালকের’ বাষ্পচাপ চিত্ররূপের ( 74 নং চিত্র ) সাহায্যে এই বিষয়টি আয়ত্ত্বপূর্ণভাবে বুঝা যাইতে পারে। AB ও DF রেখা দুইটি তাপমাত্রার সহিত যথাক্রমে বিদ্রুত জ্বালক ও দ্রবণের বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, DF রেখাটির অবতান AB রেখার অপেক্ষাকৃত নীচে, কারণ যে-কোন তাপমাত্রায় যে-কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ জ্বালকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হইরা থাকে। এখন, আমরা জানি, যে তাপ-মাত্রায় কোন তরলের বাষ্পচাপ বায়বিক চাপের সমান হয় তাহাই হইল ঐ তরলটির ক্ষুটনাংক। ধরা যাক, বায়বিক চাপের মান হইল  $P_0$ , সুতরাং, চিত্র অনুযায়ী জ্বালক ও দ্রবণের ক্ষুটনাংক হইল যথাক্রমে  $T_0$  ও  $T$ । চিত্র হইতে

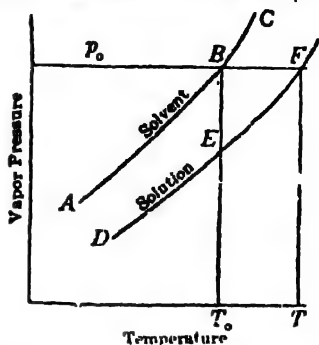


Fig 74—ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির নীতি  
 স্পষ্টতঃ দেখা যাইতেছে যে  $T_0$ -এর মান  $T$  অপেক্ষা কম। সুতরাং বিদ্রুত জ্বালকের ক্ষুটনাংক অপেক্ষা দ্রবণের ক্ষুটনাংকের মান অধিক হইয়া থাকে এবং এই তথ্যটি জ্বালা পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণে প্রয়োগ করা যাইতে পারে।

**ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্‌ সূত্র ( Raoult's Law for the Elevation of Boiling Point ) :** ব্লাগডেন ( Blagden, 1788 ) ও অন্যান্য অনেক বিজ্ঞানী এই বিষয়ে সর্বপ্রথম গবেষণা আরম্ভ করেন, কিন্তু পরবর্তীকালে বিজ্ঞানী রাউল্ট্‌ ( Raoult, 1871 ) ও বেকমান ( Beckmann, 1889 ) ব্যাপক গবেষণা দ্বারা এই বিষয়ে বহু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন, যাহা নিম্নলিখিত ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্‌ সূত্র নামে পরিচিত :—

**প্রথম সূত্র :** যে-কোন দ্রবণের ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির মান দ্রবীভূত পদার্থের গাঢ়ত্বের ( মোলালিটি ) সমানুপাতিক, অর্থাৎ

$$\Delta T_b \propto C_m \text{ অর্থাৎ } \Delta T_b = K_b C_m \dots \dots \dots (13.8)$$

এই সমীকরণে  $C_m$  হইল দ্রবণটির মোলাল গাঢ়ত্ব ( ২১৪ পৃষ্ঠায় 11.2 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য ) এবং  $K_b$  হইল একটি ধ্রুবক রাশি যাহাকে ক্ষুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি ( molal elevation of boiling point ) বলা হয়।

**দ্বিতীয় সূত্র :** সম-আণবিক পরিমাণ বিভিন্ন পদার্থ একই পরিমাণ কোন অনির্দিষ্ট জ্বালকে দ্রবীভূত করিলে ক্ষুটনাংক একই পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া থাকে।

আলোচ্য অব্যাহারের অন্যান্য সূত্রের দ্বারা এই সূত্রগুলিও কেবলমাত্র অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু জ্বলনের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

**ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির সমীকরণ (Equation for Boiling Point Elevation) :**

মনে করা যাক,  $\omega_1$  গ্রাম পরিমাণ কোন দ্রাবকে  $M_2$  আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন দ্রাব্য পদার্থের  $\omega_2$  গ্রাম পরিমাণ দ্রবীভূত করা হইয়াছে। সুতরাং, দ্রাব্য পদার্থটির মোল-সংখ্যা হইল  $\omega_2/M_2$ । স্ফুটনাংক বৃদ্ধি ঘটত আলোচনার দ্রবণের গাঢ়ত্বকে প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রবীভূত দ্রাব্যের মোল-সংখ্যা (মোলাল গাঢ়ত্ব) দ্বারা প্রকাশ করাই সাধারণ রীতি। যেহেতু  $\omega_1$  গ্রাম দ্রাবকে  $\omega_2/M_2$  মোল দ্রাব্য দ্রবীভূত করা হইয়াছে,

অতএব 1000 গ্রাম দ্রাবকে  $\frac{\omega_2}{M_2 \times \omega_1} \times 1000$  মোল দ্রাব্য আছে, অর্থাৎ

$$C_m = \frac{\omega_2 \times 1000}{M_2 \times \omega_1}$$

দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব,  $C_m = \frac{\omega_2 \times 1000}{M_2 \times \omega_1}$ । স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান যদি  $\Delta T$

হয়, তাহা হইলে রাউল্ট-সূত্র,  $\Delta T_b = K_b C_m$ , অনুসারে লেখা যাইতে পারে :

$$\Delta T_b = K_b \frac{\omega_2 \times 1000}{M_2 \times \omega_1} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (13.8a)$$

এই সমীকরণে  $\omega_2$ =দ্রাব্যের গ্রাম পরিমাণ,  $\omega_1$ =দ্রাবকের গ্রাম পরিমাণ,  $M_2$ =দ্রাব্যের আণবিক ওজন, এবং  $K_b$  হইল নির্দিষ্ট দ্রাবকটির বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবক রাশি যাহাকে স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি (Molal elevation of boiling point) অথবা আণবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক (Molecular boiling point constant) অথবা স্ফুটনাংক ধ্রুবক (Ebullioscopic constant) বলা হয়।

আণবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক (Molecular Boiling Point Constant) :

উপরোক্ত সমীকরণটিতে  $C_m=1$  বসাইলে  $K_b$  ধ্রুবক রাশিটির ভৌত তাৎপর্য সহজেই প্রতীয়মান হয়, কারণ এই অবস্থায় আমরা পাই  $\Delta T = K_b$ । সুতরাং, প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে এক মোল পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকিলে দ্রাবকের স্ফুটনাংক যে পরিমাণ বৃদ্ধি পায়, তাহাই হইল দ্রাবকটির স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি,  $K_b$ ।  $K_b$ -এর তাত্ত্বিক মানের জন্য সমীকরণ 13.9 দ্রষ্টব্য।

স্ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি (প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকের ক্ষেত্রে)

দ্রাবক	স্ফুটনাংক, °C	$K_b$ (পরীক্ষালব্ধ মান)	$K_b$ (13.9 নং সমীকরণ অনুযায়ী গণনাকৃত মান)
জল	100	0.52	0.515
ক্লোরোফর্ম	61.2	3.88	3.88
বেনজিন	80.2	2.57	2.61
ইথাইল অ্যালকোহল	78.3	1.15	1.19

ফুটনাংক বৃদ্ধির তাপগতীয় প্রতিপাদন : Fig. 74 লক্ষ্য করিলে বুঝা যাইবে যে —

$$BF = \text{ফুটনাংক বৃদ্ধি} = \Delta T$$

$$BE = \text{বাষ্পচাপ অবনমন} = \Delta P$$

যেহেতু ফুটনাংক বৃদ্ধি ( $\Delta T$ ) ও বাষ্পচাপ অবনমন ( $\Delta P$ ) খুবই অল্প, আমরা BEF-কে একটি ত্রিভুজ বলিয়া মনে করিতে পারি এবং আমরা এই দ্রবণের ক্ষেত্রে ক্লাপেরন সূত্র (সমী. 10.43) প্রয়োগ করিতে পারি। সেক্ষেত্রে  $dP = \Delta P$  ও  $dT = \Delta T$  বলিতে পারি। সুতরাং, ক্লাপেরন সমীকরণ অনুসারে এক মোলের ক্ষেত্রে আমরা লিখিতে পারি—

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_l)} \quad T_b V_g \quad [\text{যেহেতু } V_g \gg V_l]$$

$$\text{কিন্তু, } P_0 V_g = RT, \text{ এবং, } \Delta P = P_0 - P \text{ ও } T_b = T$$

$$\therefore \frac{P_0 - P}{\Delta T} = \frac{LP_0}{RT^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (ক)$$

কিন্তু রাউল্ট্ সূত্র (সমীকরণ 13.2) অনুসারে  $P_0 - P = X_2$ ,

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot X_2 \quad (খ)$$

সুতরাং, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে ফুটনাংক বৃদ্ধি আপেক্ষিক বাষ্প চাপ অবনমনের সহিত (কিন্তু মোল ভগ্নাংশের সহিত) সমানুপাতিক। ইহা সহজেই দেখানো যায় যে, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে মোল ভগ্নাংশ ( $X_2$ ) এবং মোলার গাঢ়তার ( $C_m$ ) সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$X_2 = C_m \times \frac{M_1}{1000} \quad (\text{পৃ: ২৮৯}) \quad \text{সুতরাং আমরা পাই—}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000 L/M_1} C_m$$

$R=2$  ক্যালরি এবং  $L/M_1 = l$  ল'ন তাপ (প্রতি গ্রাম) বসাইলে আমরা পাই—

$$\Delta T = \left( \frac{0.002 T^2}{l} \right) C_m = K_b C_m \quad \dots \quad (13.8b)$$

সুতরাং আমরা, ফুটনাংক বৃদ্ধির রাউল্ট্ সূত্র তাপগতীয়ভাবে প্রতিপাদন করিলাম এবং দেখাইলাম যে, ধ্রুবক  $K_b$ -এর মান নিম্নরূপ।

$$K_b = \frac{0.002 T^2}{l} \quad \dots \quad (13.9)$$

২৭৬ পৃষ্ঠার তালিকার দেখা যাইবে যে, এই তত্ত্বীয় মানের সহিত পরীক্ষা নির্ধারিত মানের বেশ সঙ্গতি আছে।

**পরীক্ষার দ্বারা স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান নির্ধারণ :** বেক্‌মান পদ্ধতি (Experimental Determination of Elevation of Boiling Point : Beckmann's Method) :—বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান নির্ণয়ে নিম্নলিখিত অসুবিধা লক্ষ্য করা যায় :—

(ক) যেহেতু স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান সাধারণতঃ অতি স্বল্প হইয়া থাকে, অতএব এমন থার্মোমিটার ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার দ্বারা এক ডিগ্রীর অতি স্বল্প ভগ্নাংশও সঠিকভাবে পরিমাপ করা যাইতে পারে।

(খ) তরলটি বাষ্পের সহিত দ্রুত সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় না, এবং এই কারণে যথেষ্ট সতর্কতা অবলম্বন না করিলে অতি-উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা থাকিয়া যায়।

দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণের অতি-উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা অপেক্ষাকৃত অধিক ; কারণ, যে-কোন তরলের স্ফুটনাংক নির্ণয়ের জন্য থার্মোমিটারটিকে তরলের বাষ্পের সংস্পর্শে রাখাই যদিও সাধারণ রীতি, কিন্তু দ্রবণের স্ফুটনাংক পরিমাপ করিতে হইলে থার্মোমিটারটিকে দ্রবণের মধ্যেই নিমজ্জিত রাখিতে হয়। স্ফুটন্ত দ্রবণ হইতে যে বাষ্প উত্থিত হয় তাহা দ্রাবকের বাষ্প, সুতরাং থার্মোমিটারটিকে বাষ্পের মধ্যে রাখিলে উহা যে তাপ-মাত্রা পরিমাপ করিবে তাহা প্রকৃতপক্ষে বাষ্পের ঘনীভবন তাপমাত্রা, অর্থাৎ দ্রাবকের স্ফুটনাংক তাপমাত্রা।

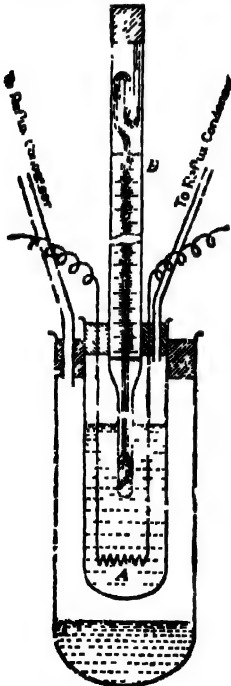


Fig. 75—বেক্‌মান যন্ত্র

**যন্ত্রের বর্ণনা :** বেক্‌মান যন্ত্রের প্রাথমিক রূপটি ইদানীং প্রায় অপ্রচলিত হইয়া পড়িয়াছে এবং এই কারণে এখানে কেবল মাত্র আধুনিক উন্নততর রূপটি বর্ণনা করা হইতেছে। উভয়ের প্রধান পার্থক্য এই যে, আধুনিক উন্নত ধরনের বেক্‌মান যন্ত্রে গ্যাস-বার্গারের পরিবর্তে ভাঙিৎপ্রবাহের সাহায্যে উত্তপ্তীকরণ নিষ্পন্ন করা হয় ; ইহাকে নিয়ন্ত্রিত করা অপেক্ষাকৃত সহজ এবং ইহাতে অতি-উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা কম। ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জা 75নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। দুইটি পরীক্ষানলের একটিকে অপরটির মধ্যে স্থাপন করা হয় এবং বাষ্পের নিষ্क्रमণ রোধের উদ্দেশ্যে উহাদের সহিত শীতক (condenser) যুক্ত করা হয়। ভিতরের

নলটিই প্রকৃত ফুটনাংক নল ; উহার সহিত একটি বেক্‌মান থার্মোমিটার সংযুক্ত থাকে এবং ডিফ্রেন্স বাহ দ্বারা উহাকে উত্তপ্ত করিবার ব্যবস্থা ( তার কুণ্ডলী A ) রাখা হয় ।

**পরীক্ষা :** ভিতরের নলটিকে কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ বিশুদ্ধ তরল দ্বারা পূর্ণ করা হয়, যাহাতে থার্মোমিটারের বাল্বটি তরলে পুরাপুরি নিমজ্জিত থাকে । বৃদ্ধ উৎপাদনের সুবিধার উদ্দেশ্যে কয়েকটি ছোট ছোট প্লাটিনাম বা কাঁচখণ্ড তরলের মধ্যে রাখা হয় । বাইরের আবরণীটি মৃদু ফুটন্ত অবস্থায় কিছু পরিমাণ বিশুদ্ধ দ্রাবক দ্বারা পূর্ণ করা হয় । তারকুণ্ডলীটির মাধ্যমে এমন নিরস্ত্রিত মাত্রায় ডিফ্রেন্স বাহ পাঠানো হয় যাহাতে তরলটি অবাধে মসৃণ গতিতে ফুটিতে থাকে । স্থিরাবস্থা উপনীত হইলে প্রতি ডিগ্রীর শতাংশিক ভাগে অংশান্তিত থার্মোমিটারটির পাঠ লক্ষ্য করা হয় । অতঃপর যন্ত্রটিকে কিছুটা ঠাণ্ডা করিয়া কোন নির্দিষ্ট জাত ওজন-পরিমাণ দ্রাব্য পদার্থ পার্শ্বনল দিয়া প্রবেশ করানো হয়, এবং উহা সম্পূর্ণ দ্রবীভূত হইবার পর পূর্বোক্ত পদ্ধতিতে দ্রবণের ফুটনাংক পুনরায় পরিমাপ করা হয় । থার্মোমিটারের দুইটি পাঠের অন্তরফল হইতে ফুটনাংক বৃদ্ধির মান (  $\Delta T$  ) পাওয়া যায় ।

**কট্টরেল যন্ত্র ( Cottrell's Apparatus ) :** বেক্‌মান যন্ত্র এবং এই ধরণের অগ্রাণু অনুরূপ যন্ত্রের কয়েকটি মূলগত ত্রুটির দরুন উহাদের ব্যবহারে ফুটনাংক বৃদ্ধির মান সঠিকভাবে পরিমাপ করা সম্ভব হয় না । এই সকল যন্ত্রের প্রধান ত্রুটি হইল এই যে, উহার। অতি উত্তপ্তীকরণের সম্ভাবনা পুরাপুরি রোধ করিতে পারে না, এবং দ্বিতীয়তঃ, থার্মোমিটারের বাল্বটি তরলের মধ্যে নিমজ্জিত করিয়া রাখিবার ফলে অতিরিক্ত উদ্‌হৈতিক ( Hydrostatic ) চাপ সৃষ্টি হয় এবং তাহার ফলে থার্মোমিটার দ্বারা নির্দেশিত তাপমাত্রা প্রকৃত ফুটনাংক অপেক্ষা সাধারণতঃ অধিক হইয়া থাকে ; অনেক ক্ষেত্রে এমন কি  $0.1^{\circ}\text{C}$  পর্যন্ত পার্থক্য লক্ষিত হইতে পারে ।

বিজ্ঞানী কট্টরেল সম্পূর্ণ নূতন ধরণের যে অভিনব ফুটনাংক যন্ত্র উদ্ভাবন করেন অগ্রাণু যন্ত্রের তুলনায় তাহার উপযোগিতা সর্বাধিক, এবং মূলতঃ এই যন্ত্রটির যথেষ্ট গুণত্বসামনের ফলেই আণবিক ওজন নির্ধারণের উদ্দেশ্যে ফুটনাংক পদ্ধতির ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে । এই পদ্ধতির ব্যবহারে কয়েকটি বিশেষ সুবিধা হইল :— উপযুক্ত দ্রাবক নির্বাচনের ব্যাপকতার ক্ষেত্রে, হিমমিশ্রণ ব্যবহারের অসুবিধা হইতে অব্যাহতি, অধিক দ্রাব্যতা এবং সহজে দ্রবণ প্রস্তুতি, ইত্যাদি । অবশ্য, একটি অসুবিধা হইল এই যে, ফুটনাংকের মান বাহ্যিক চাপের সামান্যতম পরিবর্তনের

উপরেও বিশেষভাবে নির্ভরশীল এবং এই কারণে পরীক্ষাকালে থার্মোমিটারের পাঠ বাহাতে পরিবর্তিত না হয় সেই বিষয়ে সুনিশ্চিত হওয়া প্রয়োজন।



Fig. 77—  
বেকম্যানের  
থার্মোমিটার

কটুরেল যন্ত্রের একটি নমুনা 76 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। এই যন্ত্রে থার্মোমিটারের ব কুণ্ডটিকে জাবকের উপরিস্থিত গ্যাসীয় দশায় রাখা হয় এবং তরলকে পাম্প করিয়া ক্রমাগত উপরে প্রেরণ করিবার এমন একটি বিশেষ ব্যবস্থা (P) আছে বাহাতে থার্মোমিটার-কুণ্ডটি সর্বদা তরলের একটি পাতলা আস্তরণ দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে। তরল পাম্প করিবার এই বিশেষ ব্যবস্থাটি বিজ্ঞানী কটুরেলের একটি বিশিষ্ট অবদান এবং ইহা প্রকৃতপক্ষে একটি উল্টানো ফানেল মাত্র, বাহার উদ্ধমুখটি তিনটি প্রশাখার বিভক্ত হইয়া থার্মোমিটার-কুণ্ডটির প্রায় সংস্পর্শে শেষ হইয়াছে। ক্ষুদ্রাকার বার্ণারের সাহায্যে উত্তপ্তীকরণ শুরু হইবামাত্র পরিচলন (convection) হেতু তরলটি গ্যাসীয় ব্দব্দ সহ P-এর মাধ্যমে উপরে উঠিতে আরম্ভ করে এবং থার্মোমিটার-কুণ্ডের সংস্পর্শে আসিয়া পুনবার নীচে নামে। তাপমাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইয়া অবশেষে ক্ষুটনাংক তাপমাত্রায় স্থিতি হয়। জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ দ্রব্য পদার্থ পার্থক্য দিয়া ভিতরে প্রবেশ করাইয়া পুনরায় থার্মোমিটারের পাঠ লওয়া হয় এবং এই দুইটি পাঠের অন্তর-ফলই হইল ক্ষুটনাংক বৃদ্ধির মান। থার্মোমিটার সহ সমগ্র পাম্পিং ব্যবস্থাতিকে একটি নল (S) দ্বারা পরিবেষ্টিত করিয়া রাখা হয় বাহাতে উহার শীতকনল হইতে নিয়গামী শীতল তরলের সংস্পর্শে না আসে।

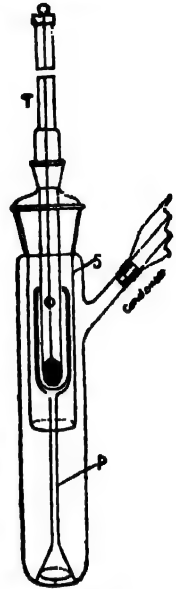


Fig. 76—  
কটুরেল যন্ত্র

**বেকম্যান থার্মোমিটার (Beckmann Thermometer) :**

তাপমাত্রার স্বল্প পার্থক্য পরিমাপ করিবার উদ্দেশ্যে বিজ্ঞানী বেকম্যান এইরূপ থার্মোমিটার উদ্ভাবন করেন এবং এইজন্য ইহাকে অন্তর-পরিমাপক থার্মোমিটার (Differential thermometer) বলা হয়। এইরূপ থার্মোমিটারের একটি নমুনা 77 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। একটি বৃহদাকার কুণ্ডের সহিত সংযুক্ত অতি সূক্ষ্ম কৈলিক নলের শীর্ষপ্রান্তে একটি পারদ-আধার যুক্ত থাকে। দীর্ঘ থার্মোমিটার নলটি মাত্র 5 বা 6 ডিগ্রীতে বিভক্ত করা হয়

এবং প্রতি ডিগ্রী আবার 100 ভাগে অংশাক্ত থাকে। প্রথমে কিছু পরিমাণ পারদকে উপরিস্থিত আধারটিতে প্রবাহিত করাইয়া পারদস্তম্ভের সহিত কৈশিক নলের সংযোগ বিচ্ছিন্ন করা হয়, যাহাতে দ্রাবকের স্ফুটনাংক পরিমাপ কালে পারদস্তম্ভ স্কেলের অপেক্ষাকৃত নিম্নতর অংশে আবদ্ধ থাকে। দ্রবণের স্ফুটনাংক পরিমাপকালে পারদস্তম্ভ যাহাতে স্কেলের বাহিবে চলিয়া না যায় তাহার জন্য এই প্রাথমিক ব্যবস্থা অবলম্বন করা অভাব্যশ্যক, এবং প্রত্যেক তরলের ক্ষেত্রে থার্মো-মিটারে পারদের পরিমাণ এইভাবে নিয়ন্ত্রণের প্রক্রিয়াকে বেক্‌ম্যান থার্মো-মিটারের উপযোগীকরণ (Setting the Beckmann Thermometer) বলা হয়।

স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান হইতে আণবিক ওজন গণনা (Molecular Weight from B. P. Elevation) : কোন জাত মাত্রার দ্রবণের স্ফুটনাংক বৃদ্ধির মান পরিমাপ করিলে  $13.8a$  নং সমীকরণ, অর্থাৎ

$$\Delta T = K_b \cdot \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2}$$

সমীকরণটিতে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন,  $M_2$  ব্যতীত অপর সকল পদগুলির মান পরীক্ষার দ্বারা জানা যায়, সুতরাং  $M_2$  এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। কোন নির্দিষ্ট তরলের  $K_b$ -এর মান জ্ঞাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন পদার্থের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষার দ্বারা নির্ধারণ করা যাইতে পারে, অথবা  $13.9$  নং সমীকরণটির সাহায্যে ভ্রূগতভাবে উহা'র মান গণনা করা যাইতে পারে।

গাণিতিক উদাহরণ :

উদাহরণ 6. বেক্‌ম্যান লক্ষ্য কবেন যে, 1.065 গ্রাম আয়োডিন 30.14 গ্রাম ইথা'বে দ্রবীভূত করিলে উহা'র স্ফুটনাংকের মান  $0.296^\circ\text{C}$  বৃদ্ধি পায়। ইথা'বে'র আণবিক স্ফুটনাংক হ্রস্বক হইল  $2.11^\circ\text{C}$ । আয়োডিনের আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে,  $\Delta T = 0.296$ ;  $w_2 = 1.065$ ;  $w_1 = 30.14$ ;  $K_b = 2.11$

$$\Delta T = K_b \times \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2} \text{ সমীকরণটিতে উপরোক্ত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :}$$

$$0.296 = 2.11 \times \frac{1.065 \times 1000}{30.14 \times M_2} \text{ অর্থাৎ, } M_2 = 251.9$$

সুতরাং ইথা'রে আয়োডিনের আণবিক ওজন হইল 251.9।

উদাহরণ 7. 42.02 গ্রাম বেঞ্জিনে কোন পদার্থের 0.5042 গ্রাম পরিমাণ দ্রবীভূত করিলে দ্রবণটি  $80.175^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ফোটে। বেঞ্জিনের স্ফুটনাংক এবং বাষ্পীভবনের লীন-তাপ হইল যথাক্রমে  $80.0^\circ\text{C}$  এবং 94 ক্যালরি প্রতি গ্রাম। দ্রাব্য পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে প্রথমে  $K_b$ -এর মান গণনা করিতে হইবে।

$$K_b = \frac{0.002T^2}{l} = \frac{0.002 \times (353)^2}{94} = 2.65$$



13.7 নং সমীকরণ  $(\Delta T = K_f \frac{w_2 \times 100}{w_1 \times 14})$  হইতে আধাৰ পাই :

$$0.175 = 2.65 \times \frac{0.5042 \times 1000}{42.02 \times M_2} \text{ অর্থাৎ, আপেক্ষিক ওজন, } M_2 = 181.9$$

### (৩) হিমাংক অবনমন (Depression of Freezing Point : Cryoscopy)

তাত্ত্বিক আলোচনা (Theoretical) : বিদ্রৱ্যক্ৰ জ্ৱাবক অপেক্ষা দ্ৰৱণের বাষ্পচাপ যেহেতু কম, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, উষ্ণতা হিমাংকের মানও জ্ৱাবকের হিমাংক অপেক্ষা কম হইবে। দ্ৰৱণ

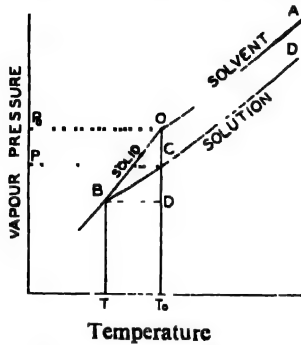


Fig. 78—হিমাংক-অবনমন

ও জ্ৱাবকের বাষ্পচাপের গ্রাফ পর্যবেক্ষণ করিলে দেখা যাইবে যে, প্রথমোক্ত লেখটি শেষোক্তটির নিয়ে অবস্থিত, কারণ একই তাপমাত্রায় জ্ৱাবকের বাষ্পচাপ দ্ৰৱণের তুলনায় অপেক্ষাকৃত অধিক হইয়া থাকে।

যে তাপমাত্রায় কোন পদার্থের কঠিন ও তরল আকারে পবম্পর সম্ভাবন কবিত্তে পাবে তাহাকে ঐ পদার্থটির হিমাংক বলা হয়। অর্থাৎ হিমাংক হইল সেই তাপমাত্রা যে তাপমাত্রায় পদার্থটির কঠিন ও তরল আকারের বাষ্পচাপের মান পবম্পর সমান ; নতুবা উচ্চতর বাষ্পচাপ বিশিষ্ট দশাটি সম্পূর্ণ অন্তর্হিত হইয়া নিম্নতর বাষ্পচাপ বিশিষ্ট দশায়

রূপান্তরিত হইত এবং ইহার ফলে কঠিন ও তরলের সাম্যাবস্থা সম্পূর্ণ অন্তর্হিত হইত। সুতরাং হিমাংকের নিম্নলিখিত রূপ সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে : কঠিন ও তরলের বাষ্পচাপ-লেখ দুটি যে তাপমাত্রায় পরস্পর মিলিত হয়, তাহাই হইল পদার্থটির হিমাংক।

শব্দভাষ্য: ই দেখা যাইতেছে যে, 76 নং চিত্রে O বিন্দুটি হইল বিশুদ্ধ জ্ৱাবকের হিমাংক, কারণ কঠিন ও তরল জ্ৱাবকের বাষ্পচাপ-লেখ, যথাক্রমে BO ও OA এই বিন্দুতে পরস্পরকে ছেদ করিয়াছে। অনুরূপভাবে, B বিন্দুটি হইল দ্ৰৱণের হিমাংক, কারণ দ্ৰৱণের বাষ্পচাপ-লেখ DC এই বিন্দুতে কঠিন জ্ৱাবকের বাষ্পচাপ-লেখ OB-কে ছেদ করিয়াছে। ইহা শব্দভাষ্য দেখা যাইতেছে যে, B বিন্দুতে তাপমাত্রার মান T, O-বিন্দুতে তাপমাত্রার মান T<sub>0</sub> অপেক্ষা কম ; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, বিশুদ্ধ জ্ৱাবক অপেক্ষা দ্ৰৱণ অপেক্ষাকৃত কম তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়।

হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত রাউল্ট সূত্র (Raoult's Laws on Freezing Point Depression) : এই বিষয়ে সর্বপ্রথম পরীক্ষানিরীক্ষা আরম্ভ করেন বিজ্ঞানী ব্লাগডেন (Blagden, 1788) এবং তিনি হিমাংকের অবনমন ও গাঢ়ত্বের মধ্যে একটি সমানুপাতিক সম্পর্ক ঘোষণা করিয়া প্রতাপন করেন। বিজ্ঞানী রাউল্ট (Raoult, 1882-1884) চূড়ান্ত সত্যকর্তার সহিত এই বিষয়ে ব্যাপক গবেষণা করেন এবং নিম্নলিখিত সূত্র দুইটিতে উপনীত হন, যাহা হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত রাউল্ট সূত্র নামে পরিচিত।

1 নং সূত্র : দ্রবীভূত জ্ৱাব্য পদার্থ দ্বারা জ্ৱাবকের হিমাংকের অবনমনের মান দ্রবীভূত পদার্থটির গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক  $(\Delta T_f \propto C_m)$ ।

২ নং সূত্র : একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন দ্রাবকে বিভিন্ন দ্রাব্য পদার্থের সম-আণবিক পরিমাণ দ্রবীভূত করিলে উহার হিমাংক সম-পরিমাণ হ্রাস পায়।

এই সূত্র প্রয়োগের সর্বগুলি লক্ষ্য করা প্রয়োজন :—

(i) সূত্রটি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য,

(ii) দ্রাব্যটি অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ হইতে হইবে ;

(iii) কঠিনীভবনকালে কেবল মাত্র বিশুদ্ধ দ্রাবকটি পৃথগীভূত হইতে হইবে। কঠিন দশাটি যদি মিশ্রণ হয় তাহা হইলে রাউল্ট-সূত্রটি প্রযোজ্য হইবেই না, উপরন্তু একপ ক্ষেত্রে হিমাংক হ্রাস না পাইয়া বৃদ্ধি পাইতেও পারে।

হিমাংক অবনমনের সমীকরণ (Equation of Freezing Point Depression) : হিমাংকের অবনমন সম্পর্কিত সূত্রগুলি স্মৃটনাংক বৃদ্ধির সূত্রসমূহের সম্পূর্ণ অনুরূপ এবং উহাদের সমীকরণগুলিও পরস্পর সম্পূর্ণ সদৃশ।  $C_m$  গাঢ়তাবিশিষ্ট কোন দ্রবণের হিমাংকের অবনমনের মান যদি  $\Delta T_f$  হয়, তাহা হইলে আমরা পাই :

$$\Delta T_f \propto C_m, \text{ অর্থাৎ } \Delta T_f = K_f C_m \quad \dots \quad (13.10)$$

এই সমীকরণে  $K_f$  হইল একটি ধ্রুবকরাশি, যাহাকে বলা চয় হিমাংকের মোলাল অবনমন (molal depression of freezing point, or, cryoscopic constant)। আমরা জানি (সমীকরণ নং 11.2, পৃঃ ২১৪ ; কিংবা পৃঃ ২৭৬ দ্রষ্টব্য)

$$\text{মোলাল গাঢ়ত্ব, } C_m = \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2}$$

উল্লিখিত সমীকরণে  $C_m$ -এর এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$\Delta T_f = K_f \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times M_2} \quad \dots \quad (13.11)$$

এই সমীকরণে,  $w_2$  = দ্রাব্য পদার্থের গ্রাম পরিমাণ ;  $w_1$  = দ্রাবকের গ্রাম পরিমাণ ;  $M_2$  = দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন ; এবং,  $K_f$  = মোলাল হিমাংক ধ্রুবক।

$K_f$ -এর সংজ্ঞা : 13.10 নং সমীকরণ হইতে ইহা সহজেই দেখান যায় যে, হিমাংকব মোলাল অবনমন (প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকের ক্ষেত্রে)

দ্রাবক	গলনাংক ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_f$ (পরীক্ষামূলক মান)	$K_f$ (13.17 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান)
জল	0°	1.85	1.86
বেঞ্জিন	5°	5.12	5.07
অ্যাসেটিক অ্যাসিড	17°	3.9	3.82
ফেনল	40°	5.3	5.05
কৃত্রিক অ্যাসিড	8°	2.8	—
ক্যান্ডার	178°	40.0	—

১০০০ গ্রাম দ্রাবকে ১ মোল দ্রাব্য পদার্থ দ্রবীভূত করিলে দ্রবণের হিমাংকের যে অবনমন হয় তাহাই হইল দ্রাবকটির মোলাল হিমাংক ঋষক ( $K_f$ )। কয়েকটি সাধারণ দ্রাবকের  $K_f$ -এর মান উপরের তালিকায় দেওয়া হইল।  $K_f$ -এর তত্ত্বীয় মানের জ্ঞান সমী: ১৩. ১৭ দ্রষ্টব্য।

**পরীক্ষা দ্বারা হিমাংক অবনমন নির্ধারণ:** বেক্‌মান পদ্ধতি (Experimental Determination of the Depression of Freezing Point: Beckmann's Method): হিমাংকের অবনমন নির্ধারণে বিজ্ঞানী বেক্‌মান কর্তৃক উদ্ভাবিত একটি অতি সরল যন্ত্র ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হইয়া থাকে, কারণ ইহা দ্বারা মোটামুটি সঠিক ফলাফল পাওয়া যায় (৭৭ নং চিত্র)। ইহা মূলত: একটি সাধারণ পরীক্ষানল মাত্র, পার্শ্বনলের মাধ্যমে যাহার মধ্যে কঠিন দ্রাব্য পদার্থটি প্রবেশ করানো যাইতে পারে; পরীক্ষানলটির মুখে দৃঢ়সংবদ্ধ একটি রবারের ছিপির মধ্য দিয়া একটি আলোড়ক (stirrer) ও একটি থার্মোমিটার প্রবিষ্ট থাকে

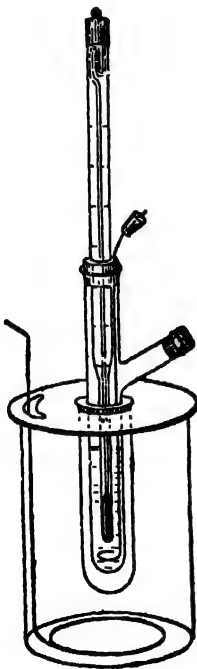


Fig. 79—বেক্‌মানর হিমাংক অবনমন যন্ত্র

(থার্মোমিটারটির বিশদ বিবরণ ২৮০ পৃষ্ঠায় দ্রষ্টব্য)। সমগ্র ব্যবস্থাটি অপব একটি বৃহদাকার পরীক্ষানলের মধ্যে এমনভাবে প্রবিষ্ট থাকে যাহাতে উভয়ের মধ্যে বায়ুস্তরের যথেষ্ট ব্যবধান থাকে এবং বৃহদাকার পরীক্ষানলটি আবার একটি বড় বীকারে নিমজ্জিত রাখা হয়।

ছোট পরীক্ষানলটিকে কোন নির্দিষ্ট ওজন পরিমাণ তরল (দ্রাবক) দ্বারা এমনভাবে পূর্ণ করা হয় যাহাতে থার্মোমিটারের কুণ্ডলি তরলে নিমজ্জিত থাকে। বীকারটিতে এমন একটি হিমমিশ্রণ লওয়া হয় যাহার তাপমাত্রা বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক অপেক্ষা সামান্য (প্রায়  $5^{\circ}\text{C}$ ) কম। পরীক্ষানল দুইটির মধ্যবর্তী বায়ুস্তর সরাসরি তাপ পরিবহন ব্যাহত করে এবং ইহার ফলে অতি-শীতলীভবনের সম্ভাবনা হ্রাস পায়। থার্মোমিটারে পারদের পরিমাণ পূর্বেই এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করিয়া লওয়া হয় যাহাতে বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক স্কেলের উপরাংশের কোন স্থানে পাওয়া যায় (ইহাকে থার্মোমিটারের ব্যবহারোপ-যোগীকরণ, Setting the thermometer বলে; ২৮০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

হিমমিশ্রণ দ্বারা ঠাণ্ডা করিবার ফলে তাপমাত্রা ক্রমশ: হ্রাস পাইতে থাকে এবং

অবশেষে অতি-শীতলীভবনের ফলে তরলটির তাপমাত্রা যখন প্রকৃত হিমাংকের কিছুটা নীচে নামে তখন উহাকে তীব্র-ভাবে আলোড়িত করিয়া ঘনীভবন শুরু করা হয়। ঘনীভবন আরম্ভ হইবামাত্র পারদস্তম্ভ সহসা কিছুটা উপরে উঠিয়া অত্যধিক স্থির হয়। এই অবস্থায় থার্মোমিটারের পাঠ লওয়া হয়; ইহাই প্রকৃত হিমাংক। এখন পার্থক্যের সাহায্যে দ্রাব্য পদার্থটির কোন নির্দিষ্ট জ্বাত ওজন পরিমাণ বাড়ির আকারে পরীক্ষানলটিতে প্রবেশ করানো হয় এবং উহার বহির্গাতে যদি কোন জলকণা সঞ্চিত হইয়া থাকে তাহা মুছিয়া ফেলা হয়। এখন, পূর্বের অনুরূপ পদ্ধতিতে দ্রবণের হিমাংক নির্ধারণ করা হয়; এই ক্ষেত্রেও অতি-শীতলীভবন সম্পর্কে যথোপযুক্ত সতর্কতা অবলম্বন করা হইয়া থাকে। থার্মোমিটারের প্রাথমিক ও অন্তিম পাঠ দুইটির অন্তরফল হইতে হিমাংক অবনমনের মান ( $\Delta T_f$ ) পাওয়া যায়। অবশ্য আরও নিখুঁত ফলদায়ী আরও উন্নতমানের যন্ত্রও আছে।

হিমাংক পদ্ধতির সাহায্যে যথেষ্ট নির্ভরযোগ্য ফলাফল পাওয়া যায়। ইহার পরীক্ষামূলক কার্যপ্রণালী যথেষ্ট সহজ এবং ইহাতে কোন জটিল ও মূল্যবান যন্ত্র প্রয়োজন হয় না। এই কারণে আণবিক ওজন নির্ধারণের যাবতীয় পদ্ধতির মধ্যে এই পদ্ধতিটির ব্যবহার সর্বাধিক প্রচলিত।

**রাস্টের ক্যাম্ফর পদ্ধতি (Rast's Camphor Method):** 1922 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী রাস্ট (Rast) আণবিক ওজন নির্ধারণের একটি অতি সহজ ও অভিনব পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন। ইহা প্রকৃতপক্ষে পূর্বোক্ত হিমাংক পদ্ধতিটিরই কিছুটা সংশোধিত রূপ; কিন্তু এই পদ্ধতিতে অতি মূল্যবান বেক্‌মান থার্মোমিটারের পরিবর্তে সাধারণ থার্মোমিটার ব্যবহার করা যাইতে পারে। বিজ্ঞানী রাস্ট লক্ষ্য করেন যে, কোন-কোন যৌগের মোলার অবনমনের ( $K_f$ ) মান অস্বাভাবিক বেশী (পরপৃষ্ঠার তালিকাটি দ্রষ্টব্য)। এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, 1000 গ্রাম ক্যাম্ফারে এক মোল পরিমাণ যে-কোন যৌগ দ্রবীভূত করিলে উহার হিমাংক  $40^\circ\text{C}$  হ্রাস পায়। সুতরাং, এই পদ্ধতিতে কোন যৌগ, ধরা যাক, ইউরিরার আণবিক ওজন নির্ণয় করিতে হইলে যদি আমরা ক্যাম্ফারে ইউরিরার 2% দ্রবণ প্রস্তুত করি, তাহা হইলে হিমাংক অবনমনের মান হইবে  $13.3^\circ\text{C}$ , যাহা সাধারণ থার্মোমিটারের সাহায্যেই যথেষ্ট সঠিকভাবে পরিমাপ করা সম্ভবপর। এই সকল যৌগের  $K_f$ -এর মান এত অস্বাভাবিক বেশী হওয়ার কারণ হইল এই যে, উহাদের গলনাংক,  $T$ , অপেক্ষাকৃত অধিক এবং প্রতি গ্রাম পদার্থের গলনের লীন তাপ ( $l$ ) যথেষ্ট কম ( $13.17$  নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)।

সাধারণ তাপমাত্রায় এই ধরণের সকল “দ্রাবক”ই কঠিন অবস্থায় থাকে;

সুভরাং সাধারণ কৈশিক নল পদ্ধতিতে বিভিন্ন ক্যাম্ফর এবং ক্যাম্ফর ও পরীক্ষণীয় যৌগের মিশ্রণের গলনাংক পৃথক পৃথক ভাবে নির্ধারণ করা হয়। এই পদ্ধতিতে দ্রাবকরূপে ক্যাম্ফরের ব্যবহারই সর্বাধিক প্রচলিত। ক্যাম্ফর ও পরীক্ষণীয় পদার্থের জ্ঞাত ওজন পরিমাণের একটি মিশ্রণকে গলাইয়া সমসত্ত্ব দ্রবণ প্রস্তুত করা হয়। এই মিশ্রণটিকে ঠাণ্ডা করিয়া একটি কৈশিক নলে উহার স্বল্প পরিমাণ লইয়া নলের খোলা মুখটি গলাইয়া বন্ধ করা হয়। অতঃপর কৈশিক নলটিকে একটি সালফিউরিক অ্যাসিড-কটাহে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয় এবং যে তাপমাত্রায় কঠিন হইতে ভরলে কপাত্তর ঘটে তাহা প্রতি ডিগ্রীর এক-দশমাংশ ভাগে অংশীকৃত একটি থার্মোমিটার দ্বারা লক্ষ্য করা হয়। অনুক্রপভাবে বিভিন্ন ক্যাম্ফরের গলনাংকও নির্ধারণ করা হয় এবং হিমাংক অবনমনের প্রচলিত সমীকরণ হইতে যৌগটির আণবিক ওজন গণনা করা হয়।

বাষ্ট পদ্ধতিতে ব্যবহারোপযোগী “দ্রাবক”সমূহ

দ্রাবক	গলনাংক	মোলাল অবনমন, $K_f$
(জল)	0°C	1.86
ক্যাম্ফর	178°C	40.0
ক্যাম্ফর কুইনেল	199°C	45.7
থানিয়ল	204°C	55.8
ইথাক্লোবোইথেন	187°C	47.7
ক্যাম্ফিন	49°C	31.1
টেট্রাহোমোমিথেন	93°C	86.7

অজ্ঞাত পদ্ধতির তুলনায় এই পদ্ধতিটির বিশেষ সুবিধা হইল এই যে, ইহাতে অতি স্বল্প পরিমাণ পদার্থ প্রয়োজন হয়। কিন্তু হিমাংক পদ্ধতির মূল শর্তগুলি এই ক্ষেত্রেও অবশ্যই প্রতিপালিত হওয়া প্রয়োজন হয়, অর্থাৎ দ্রাব্য পদার্থটিকে দ্রাবকে সম্পূর্ণভাবে দ্রবীভূত হইতে হইবে এবং উহার পরস্পর সমাকৃতি (পৃঃ ৯৩) হইলে চলিবে না, কারণ কঠিনীভবন কালে কেবল বিশুদ্ধ দ্রাবকটি পৃথক হইয়া প্রয়োজন। পরীক্ষণীয় যৌগটি যদি ক্যাম্ফরে যথেষ্ট দ্রবণীয় না হয়, তাহা হইলে ক্যাম্ফিন হাইড্রোকার্বন, বা তালিকায় প্রদর্শিত অপর কোন দ্রাবক ব্যবহার করা যাইতে পারে।

উদাহরণ ৪. ০.৫ গ্রাম ক্যাম্ফরে (গলনাংক : 178°C) 10.4 মিলিগ্রাম কোন পদার্থ যুক্ত করিলে এইরূপ মিশ্রণ 169.7°C তাপমাত্রায় গলিত হয়। পদার্থটির আণবিক ওজন গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে,  $\Delta T = 178 - 169.7 = 8.3^\circ\text{C}$

$$\therefore M_2 = K_f \frac{w_2 \times 1000}{w_1 \times \Delta T} = \frac{40 \times 0.0104 \times 1000}{0.50 \times 8.3} = 100$$

হিমাংক অবনমন হইতে আণবিক ওজন গণনা ( Molecular Weight from F. P. Depression ) : যদি কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব্য পদার্থটির কোন জ্ঞাত ওজন-পরিমাণ দ্রবীভূত করা হয় এবং এই দ্রবণের অবনমন পরিমাপ করা হয়, তাহা হইলে 13.11 নং সমীকরণ.

$$\Delta T_f = K_f \frac{\omega_2 \times 1000}{\omega_1 \times M_2} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (13.11)$$

ব্যবহার করিয়া দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন  $M_2$  সহজেই গণনা করা যায়।  $K_f$ -এর মান জানা না থাকিলে দুইভাবে জানা যাইতে পারে; প্রথমতঃ, জ্ঞাত আণবিক ওজনবিশিষ্ট কোন দ্রাব্য পদার্থ লইয়া পরীক্ষা করিলে উল্লিখিত সমীকরণ হইতে  $K_f$ -এর মান নির্ধারণ করা যাইতে পারে, দ্বিতীয়তঃ, তাত্ত্বিক সমীকরণ নং 13.17 হইতেও  $K_f$  গণনা করা যাইতে পারে।

আইসোটোপ দ্বারা হিমাংক অবনমন (F.P. Depression by Isotopes) : স্বভাবতঃই প্রায় উঠিতে পারে, সাধারণ জলের সহিত কিছু পরিমাণ 'ভারী জল',  $D_2O$ , মিশ্রিত করিলে ফ্রুটনংক বা হিমাংকের কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে। বস্তুতঃপক্ষে, হিমাংকের অতি স্বল্পই পরিবর্তন ঘটে, কিন্তু উল্লিখিত সমীকরণ-সমূহ এই ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয় না। ইহার কারণ হইল, এই ক্ষেত্রে যে বরফ পৃথগীভূত হয় তাহাতে দ্রাব্য পদার্থের ('ভারী জল') আনুপাতিক ভাগ সাম্যাবস্থাস্থিত তরল জলের মধ্যে ভারী জলের আনুপাতিক ভাগের সমান হয়। বস্তুতঃপক্ষে প্রায় বাবতীর ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের বিচারে এইরূপ মিশ্রণ বিশুদ্ধ তরলের দ্বারা আচরণ করে।

উদাহরণ 9. প্রিজম আকৃতির বিশুদ্ধ সালফারের একটি নমুনা প্রথমে  $119.25^\circ C$  তাপমাত্রায় বিগলিত হইল, কিন্তু কয়েক মিনিটের মধ্যেই উহা গলনাংক হ্রাস পাইয়া  $114.3^\circ C$  তাপমাত্রায় পৌঁছাইল। এই তাপমাত্রায় সম্পূর্ণভাবে বিগলিত হইবার পর তরল সালফারকে বরফ-জলে ঢালা হইল; উৎপন্ন কঠিন সালফারের শতকরা 3.4 ভাগ  $CS_2$ -তে অদ্রবণীয় দেখা গেল।  $CS_2$ -তে অদ্রবণীয় প্রকৃতির সালফারের আণবিক সংকেত নির্ধারণ কর। প্রতি গ্রাম পদার্থের গলনের লীন তাপের মান হইল 9 ক্যালরি।

$$\text{তরল সালফারের } K_f = \frac{0.002T^2}{l} \quad 0.002 \times (392.25)^2 = 34.18^\circ$$

যদি যংক, সালফারের যে বহুরূপটি  $CS_2$ -তে অদ্রবণীয় তাহার সংকেত  $S_m$  উল্লিখিত পরীক্ষাটিতে সালফারের এই বহুরূপটি উৎপন্ন হইবার কালে তরল সালফারের হিমাংক অবনমিত হয়।

$$\omega_2 = 3.6, \quad \omega_1 = 100 - 3.6 = 96.4; \quad \Delta T = 119.25 - 114.3 = 4.95$$

$$\Delta T = K_f \frac{\omega_2 \times 1000}{\omega_1 \times M} \quad \text{সমীকরণটিতে উপরোক্ত মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই:}$$

$$4.95 = 34.18 \times \frac{3.6 \times 1000}{96.4 \times M} \quad \text{অর্থাৎ, } S_m\text{-এর আণবিক ওজন, } M = 258।$$

সুতরাং,  $S_m$ -এর আণবিক সংকেত হইল  $S_8$  (গড় মান)।

**হিমাংক অবনমন সমীকরণের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of the F. P. Depression Equation):** এই তাপগতীয় প্রতিপাদনের মূল নীতি অতি সহজ এবং তাহা 76 নং চিত্রে ইতিমধ্যে আঙ্গিকভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। ধরা যাক, দ্রবণের বাষ্পচাপ রেখা BD ও দ্রাবকের বাষ্পচাপ রেখা OA, কঠিনের বাষ্পচাপ রেখা OB কে যথাক্রমে O ও B বিন্দুতে ছেদ করে। সুতরাং, দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক হইল যথাক্রমে T ও  $T_0$  (76 নং চিত্র)। তাপমাত্রা  $T_0 - T = \Delta T$ -এর এই স্বল্প ব্যবধানের ক্ষেত্রে বাষ্পচাপ রেখা OB ও CD অংশকে সরলরেখা বলিয়া ধরিলে বিশেষ ভুল হইবে না। আমাদের উদ্দেশ্য হইল দ্রবণের গাঢ়ত্বের সহিত  $\Delta T$ -এর সম্পর্ক গণনা করা। ইহা দুইটি পর্যায়ে অতি সহজেই নিম্নের করা যায়—(i)  $\Delta T$ -এর সহিত  $\Delta P$ -এর সম্পর্ক ক্লাপেরন সমীকরণ হইতে বাহির করিয়া এবং (ii) রাউল্ট সূত্র দ্বারা  $\Delta P$ -এর অপনয়ন করিয়া গাঢ়ত্ব পদ আনিয়া; ইহা নিয়ে বিশদভাবে প্রদর্শিত হইল।

কঠিনের বাষ্পচাপ-রেখা OB-র উপর ক্লাপেরন সমীকরণ প্রয়োগ করিলে এবং d-এর বদলে  $\Delta$  লিখিলে আমরা পাই—

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{\Delta P_s}{\Delta T} = \frac{OD}{BD} = \frac{T_{\text{sublimation}}}{T_0(V_g - V_s)} \quad (13.12)$$

যেখানে  $L_{\text{subl}}$  উর্দ্ধপাতনের মোলার লীন তাপ ( $=H_g - H_s$ ) এবং  $V_g$  ও  $V_s$  যথাক্রমে গ্যাসের ও কঠিনের মোলার আয়তন। অনুরূপভাবে, দ্রবণের বাষ্পচাপ রেখা CB-র উপর ক্লাপেরন সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{CD}{BD} = \frac{L_{\text{vaporization}}}{T_0(V_g - V_l)} \quad \dots \quad (13.13)$$

যেখানে,  $L_{\text{vap}}$  বাষ্পীভবনের মোলার তাপ ( $=H_g - H_l$ ) এবং  $V_l$  তরলের মোলার আয়তন। 13.13 হইতে 13.12-কে বিয়োগ করিলে এবং  $V_g$  ও  $V_l$ -কে  $V_g$  ব ভুলনায় উপেক্ষা করিলে আমরা পাই :

$$\frac{OD - CD}{BD} = \frac{OC}{BD} = \frac{L_{\text{subl}} - L_{\text{vap}}}{T_0 V_g} = \frac{H_l - H_s}{T_0 V_g} = \frac{L_{\text{fusion}}}{T_0 V_g}$$

আমরা, জানি,  $OC =$  বাষ্পচাপ অবনমন  $= P_0 - P$ ;  $BD = \Delta T$ ; এবং,  $V_g = RT_0/P_0$ ; সুতরাং, আমরা পাই :

$$\frac{P_0 - P}{\Delta T} = \frac{L}{T_0 V_g} = \frac{LP_0}{RT_0^2} \quad (\text{where } L = \text{Molar Heat of fusion})$$

$$\therefore \Delta T = \frac{P_0 - P}{P_0} \times \frac{RT_0^2}{L} \quad \dots \quad \dots \quad (13.14)$$

কিন্তু, রাউল্ট সূত্র অনুসারে  $(P_0 - P)/P_0 =$  দ্রাব্যের মোল ভগ্নাংশ  $X_2$ -র সমান। সুতরাং আমরা পাই—

$$\therefore \Delta T = X_2 \frac{RT_0^2}{L} \quad \dots \quad \dots \quad (13.15)$$

সুতরাং, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাংক-অবনমন আপেক্ষিক বাষ্পচাপ-অবনমনের, কিম্বা মোল ভগ্নাংশের সহিত সমানুপাতিক।

বেহেতু, লঘু দ্রবণে মোল-ভগ্নাংশ ( $X_2$ ) ও মোলালিটি ( $C_m$ )-এর সম্পর্ক হইল—

$$X_2 = C_m \frac{M}{1000} \quad (\text{লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে}) \quad \dots \quad \dots \quad (a)$$

$$\text{প্রমাণ : (i) } C_m = \frac{n_2 \times 1000}{n_1 \times M_1} \quad (\text{মোলালিটির সংজ্ঞা অনুসারে}) ;$$

$$(ii) X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে})$$

(ii) কে (i) দ্বারা ভাগ করিলে (a) সমীকরণ পাওয়া যায়

সেহেতু  $X_2$ -এর এই মান,  $R=2$  ক্যালরি এবং  $l=L/M_1=$  প্রতি গ্রামে লীন তাপ, 13.15 সমীকরণে বসাইলে আমরা পাই—

$$\Delta T = \frac{0.002 T_0^2}{l} C_m = K_f C_m \quad \dots \quad \dots \quad (13.16)$$

ইহাই হিমাংক অবনমনের রাউল্ট সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন। এবং আরও প্রমাণ হইল যে,—

$$\text{মোলার হিমাংক অবনমন, } K_f = \frac{0.002 T^2}{l} \quad \dots \quad \dots \quad (13.17)$$

যেখানে,  $T =$  হিমাংক (চরম ক্ষেত্রে) ও  $l =$  লীন তাপ (প্রতি গ্রামে)

রূপান্তরী তাপমাত্রা : হিমাক অবনমন বা ফুটনাক বৃদ্ধির স্থায় রূপান্তরী তাপমাত্রা কোন দ্বিতীয় বস্তু দ্রাব্য হিসাবে বর্তমান থাকিলে এই একই নিয়মে পরিবর্তিত হয়। যথা :—

সালফারের মধ্যে কোনরূপ দ্রবণীয় অবিভক্তি উপস্থিত থাকিলে রসিক ও মনোক্লিনিক সালফারের পারস্পরিক রূপান্তরী তাপমাত্রা পরিবর্তিত হয়। অবিভক্তি যদি কেবলমাত্র মনোক্লিনিক সালফারে দ্রবণীয় হয়, তাহা হইলে উপরোক্ত সমীকরণগুলি অবশ্যই প্রযোজ্য হইবে ; অবিভক্তি যদি কেবলমাত্র রসিক সালফারে দ্রবণীয় হয়, তাহা হইলে রূপান্তরী তাপমাত্রা হ্রাসপ্রাপ্ত হওয়ার পরিবর্তে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হইবে এবং এই ক্ষেত্রেও উপরোক্ত সমীকরণগুলি প্রযোজ্য হইবে। ]



## আণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতির তালিকা—

পাসের ক্ষেত্র	দ্রবণের ক্ষেত্রে			
	বাষ্পচাপ অবনমন	অভিস্রাবী চাপ	স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি	স্ফীক অবনমন
(i) হফ্মান-	(i) গ্যাস সংপৃক্ত- করণ পদ্ধতি	ড্যাফি হফ- সমীকরণ	(i) বেকমান যন্ত্র	(i) বেকমান যন্ত্র
(ii) ডুমা-	(ii) অন্তর-বাষ্পক টেলিমিটার যন্ত্র		(ii) কটেল যন্ত্র	(ii) রাউল্ট পদ্ধতি
(iii) ড্রেনো-	(iii) সমচাপীয় বাষ্পচাপ পদ্ধতি			
(iv) ডিফটর মাপার-পদ্ধতি		অভ্রান্ত পদ্ধতি :—(i) তল-চাপ ; (ii) টিমপাতন ; বৃহৎপূর যন্ত্রে :—(i) অভিস্রাবী চাপ ,		
(v) দ্রবতা— (Buoyancy)		(ii) আপেক্ষিক সালভতা বৃদ্ধি (iii) আলট্রা-সেন্ট্রিফিউজ ; (iv) আলোক বিচ্ছুরণ, ইত্যাদি		

## দ্রবণের অস্বাভাবিকতা

## (Abnormality in Solution)

আদর্শ ও অনাদর্শ দ্রবণ (Ideal and Non-ideal Solution) : লঘু দ্রবণ সম্পর্কিত যে সকল সূত্রাদি উপরে আলোচনা করা হইয়াছে উহাদের যেহেতু রাউল্ট-সূত্র হইতে প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই সূত্রসমূহ তখনই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইবে

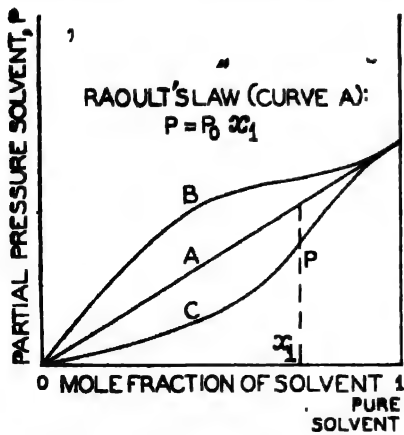


Fig. 80—রাউল্ট সূত্র ও তাহার বিচ্যুতি

যখন দ্রবণটি রাউল্ট সূত্র মানিয়া চলিবে। সুতরাং যে দ্রবণ রাউল্ট সূত্র (বাষ্পচাপ অবনমন) মানিয়া চলে তাহাকে আদর্শ দ্রবণ বলা হয় এবং রাউল্ট-সূত্র হইতে বিচ্যুতি ঘটিলেই তাহাকে অনাদর্শ দ্রবণ বলে। রাউল্ট-সূত্র ( $P_1 = P_1^0 X_1$ ; 13.2 নং সমীকরণ) হইতে বুঝা যায়, দ্রাবকের আংশিক চাপ P এবং উহার মোল-ভগ্নাংশ  $X_1$ -এর পারস্পরিক লেখ অঙ্কিত করিলে

একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে (80 নং চিত্র ; A চিহ্নিত রেখা)। কিন্তু গাঢ়ত্বের ব্যাপক বিচ্যুতির ক্ষেত্রে বাস্তব দ্রবণসমূহ কদাচিৎ রাউল্ট সূত্রকে সঠিকভাবে

অনুসরণ করে। অবশ্য সাধারণভাবে লক্ষ্য করা যায় যে, অতি লঘু অবস্থার সকল দ্রবণেরই রাউল্ট্ সূত্রটি অনুসরণের প্রবণতা থাকে [ Pure Solvent ( $X=1$ )-এর সমীপস্থ রেখা দ্রষ্টব্য ]। কিন্তু উচ্চতর গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে P ও  $X_1$ -এর পারস্পরিক লেখটি রাউল্ট্ সূত্র নির্দেশিত আদর্শ রেখা হইতে যথেষ্ট বিচ্যুত হইয়া থাকে (80 নং চিত্রের B ও C রেখা)। এই কারণেই বলা হয় যে, যথেষ্ট লঘু অবস্থার সকল দ্রবণই আদর্শ প্রকৃতির অভিযুক্তী হইয়া থাকে। যে সকল সিস্টেমের বাষ্পচাপ আদর্শ বাষ্পচাপ অপেক্ষা অধিক (B রেখা), তাহাদের ক্ষেত্রে রাউল্ট্ সূত্র হইতে ধনাত্মক বিচ্যুতি (positive deviation) এবং যে সকল সিস্টেমের বাষ্পচাপ আদর্শ বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম (C রেখা), তাহাদের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক বিচ্যুতি (negative deviation) ঘটে, এবং এই দুই ধরনের দ্রবণকেই অনাদর্শ দ্রবণ (non-ideal solution) বলা হয়।

সত্যতঃই ধনাত্মক বিচ্যুতির ক্ষেত্রে দ্রবণের বাষ্পীয় সংখ্যাগত সমাবর্তী ধর্মের মান উহাদের তাত্ত্বিক মান অপেক্ষা কম হইয়া থাকে। আণবিক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে বলা যায় ধনাত্মক বিচ্যুতির মূল কারণ হইল দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের বিসদৃশ প্রকৃতি, অর্থাৎ দ্রাবকের বিকর্ষণের প্রভাবে দ্রবণ হইতে দ্রাব্য পদার্থটির পৃথক হইবার প্রবণতা; এই সকল ক্ষেত্রে দ্রবণ-তাপ ঋণাত্মক (অর্থাৎ, শীতলীভবন) হইয়া থাকে এবং দ্রবণের আয়তন দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের মিলিত আয়তন অপেক্ষা অধিক হয়। বিপরীতভাবে, দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের তীব্র পারস্পরিক আকর্ষণ-ক্রিয়া ঋণাত্মক বিচ্যুতির মূল কারণ, এবং সাধারণতঃ এই সকল ক্ষেত্রে মিশ্রণ-তাপ ঋণাত্মক ও দ্রবণ প্রস্তুতিকালে আয়তনের হ্রাস ঘটিয়া থাকে। কোন কোন ক্ষেত্রে দ্রবণের এইরূপ অস্বাভাবিক প্রকৃতির কারণ সুনির্দিষ্ট ভাবে নির্ণয় করা সম্ভব হইয়াছে; ইহা নিয়ে বিশেষভাবে আলোচনা করা হইল।

(ক) দ্রবণে সংযোজনক্রিয়া (Association in Solution) দ্রবণে দ্রাব্য পদার্থের আণবিক সংযোজন ঘটিবার ফলে কোন কোন সিস্টেমের রাউল্ট্ সূত্র হইতে যথেষ্ট ধনাত্মক বিচ্যুতি ঘটিয়া থাকে। যেমন—অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ফেনল অ্যালকোহল, ইত্যাদি পদার্থের বেজিন দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ ও অন্তান্ত সমাবর্তী ধর্মের মান পূর্বোল্লিখিত সমীকরণসমূহের ভিত্তিতে গণনাকৃত মান অপেক্ষা যথেষ্ট কম হইয়া থাকে। উল্লিখিত ধর্মগুলি যেহেতু সংখ্যাগত ধর্ম, অর্থাৎ দ্রবণে উপস্থিত পদার্থসমূহের মোট একক সংখ্যার উপর নির্ভরশীল, অতএব এই ক্ষেত্রে অভিস্রাবীর চাপ, হিমাংক অবনমন, ইত্যাদির অস্বাভাবিক রক্ত মান হইতে বুঝা যায় যে, দ্রাব্য পদার্থটি পৃথক পৃথক অণুতে বিরোজিত হইলে যত সংখ্যক কণিকা উৎপন্ন হইত,

দ্রবণে উপস্থিত কণিকার সংখ্যা ভগ্নপেক্ষ কম। সুতরাং, এই ধরণের অস্বাভাবিকতার সহজ ও সাধারণ ব্যাখ্যা হইল এই যে, দ্রাব্য পদার্থটির কিছুসংখ্যক অণু পরস্পর সংযোজিত হইয়া অধিক আণবিক ওজনের জোটবদ্ধ আকারে থাকে।

অবশ্য আণবিক সংযোজনই এইরূপ ফলাফলের একমাত্র কারণ নাও হইতে পারে; দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থের রাসায়নিক প্রকৃতির বৈসাদৃশ্য জনিত ধনাত্মক বিচ্যুতিও ইহার জন্য দায়ী হইতে পারে। এই কারণে হিমাংক অবনমন পদ্ধতি অবলম্বনকালে সর্বদাই এমন দ্রাবক বাছিয়া লওয়ার চেষ্টা করা প্রয়োজন যাহার রাসায়নিক প্রকৃতি দ্রাব্য পদার্থটির প্রকৃতির মোটামুটি অনুরূপ, কারণ তাহা হইলে উল্লিখিত ধরণের বিচ্যুতির সম্ভাবনা সর্বাধিক হ্রাস পায়।

বেজিন, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, ইত্যাদিকে অনেক সময় সংযোজক দ্রাবক ( associating solvents ) এবং জল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড ইত্যাদিকে বিয়োজক দ্রাবক ( dissociating solvents ) বলা হয়। এইরূপ নামকরণের বৈজ্ঞানিক ভিত্তি খুবই শিথিল, কারণ দ্রাবকের প্রকৃতি দ্রাব্য পদার্থের সংযোজনের উপর কোনরূপ প্রভাব বিস্তার করে কিনা সেই সম্পর্কে যথেষ্ট সন্দেহের অবকাশ আছে; এবং সংযোজিত পদার্থগুলি মুক্ত অবস্থায়ও খুব সম্ভবতঃ জটিল অণুরূপে থাকে।

(খ) দ্রবণে বিয়োজনক্রিয়া (Dissociation in Solution) : ভিউবিয়লেন্স পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে অভিস্রাবীর চাপের মান ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ সমীকরণের ( $\pi V = nRT$ ) ভিত্তিতে গণনাকৃত মান অপেক্ষা যথেষ্ট বেশী হইতে দেখা যায়। ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ তাঁহার বিখ্যাত দ্রবণ-তত্ত্ব উদ্ভাবনের প্রাথমিক পর্যায়ে এইরূপ বৈসাদৃশ্যের মূল কারণ সম্ভাবজনকভাবে ব্যাখ্যা করিতে সমর্থ হন নাই এবং তিনি কোনরূপ ভাঙ্গিত মুক্তি ব্যতিরেকেই অভিস্রাবীর চাপ সংক্রান্ত সমীকরণে  $i$ -চিহ্নিত একটি রাশি ব্যবহার করেন। অর্থাৎ ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ সমীকরণের পরিবর্তিত রূপ দাঁড়ায় :

$$\pi \text{ (পরীক্ষালব্ধ) } V = i nRT \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (13.18)$$

এই সমীকরণে  $\pi$  (পরীক্ষালব্ধ) হইতেছে অভিস্রাবীর চাপের পরীক্ষালব্ধ মান এবং  $i$  কে বলা হয় ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ গুণক ( van't Hoff's factor )।

অবশ্য একই প্রকার বিচ্যুতি সকল সহগামী ধর্মের ক্ষেত্রেই ঘটিতে হইবে। সুতরাং এই ধরণের দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাংক অবনমন, আপেক্ষিক বাষ্পচাপ হ্রাস, ইত্যাদির মানও অস্বাভাবিক বেশী হইয়া থাকে। সুতরাং লেখা চলে,

$$\text{ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ গুণক, } i = \frac{\pi \text{ (পরীক্ষালব্ধ) }}{\pi \text{ (ভাঙ্গিক) }} = \frac{\Delta T \text{ (পরীক্ষালব্ধ) }}{\Delta T \text{ (ভাঙ্গিক) }} = \text{ইত্যাদি} \quad \dots \quad (13.19)$$

$\Delta T$ -এর মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ধারণ করা অপেক্ষাকৃত সহজ বলিয়া  $i$ -এর মান

নির্ণয়ে  $\Delta T$ -এর প্রয়োগ অপেক্ষাকৃত ব্যাপক। কয়েকটি দ্রবণের  $i$ -এর মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে; তালিকা হইতে সহজেই লক্ষ্য করা যায় যে,  $\text{NaCl}$  দ্রবণের লবণের ক্ষেত্রে  $i$ -এর মান ২ অপেক্ষা কিছুটা কম এবং  $\text{K}_2(\text{SO}_4)$  দ্রবণের লবণের ক্ষেত্রে ৩ অপেক্ষা কম হইয়া থাকে।

ডাট্‌ হফ্‌ বাশ,  $i$  এর মান

গাঢ়তা	KCl	Mg (SO <sub>4</sub> )	K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )
0.5	1.80	1.084	2.316
0.1	1.86	1.324	2.459
0.05	1.885	1.420	2.570
0.01	1.943	1.618	2.798
0.005	1.963	1.694	2.857

**বিশ্লোজন ও বিশ্লোজন-মাত্রা (Degree of Dissociation) :** বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস (Arrhenius, 1887) লক্ষ্য করেন যে, এই সকল দ্রবণে, যাহাদের অভিস্রাবীর চাপ, হিমাংক অবনমন, ইত্যাদির মান অস্বাভাবিক বেশী, তাহাদের সকলের ক্ষেত্রেই দ্রাব্য পদার্থগুলি অবশ্যই তড়িৎবিশ্লোজ্য প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং এইরূপ দ্রবণগুলি-তড়িৎপ্রবাহী। তিনি এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, দ্রবণস্থিত দ্রাব্য পদার্থের কিছু অংশ উভমুখীভাবে আয়নে বিশ্লিষ্ট হইয়া যায়, যাহার ফলে দ্রবণে উপস্থিত পদার্থের মোট একক সংখ্যা বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং যেহেতু সহগামী (পৃ: ১২২) ধর্মের মান পদার্থের মোট একক সংখ্যার সহিত সমানুপাতিক, সেহেতু তাহাদের মান অ-তড়িৎবিশ্লোজ্য পদার্থের দ্রবণের তুলনায় অধিক হইয়া থাকে।

বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস যে কেবল আয়ন ও অনায়নিত অণুর মধ্যে একটি পারস্পরিক সাম্যাবস্থার ধারণা প্রকাশ করেন তাহাই নহে, তিনি তীক্ষ্ণ তড়িৎবিশ্লোজ্য পদার্থের বিশ্লোজন-মাত্রা ( $\alpha$ ) গণনা করিতে গ্যাসের বিশ্লোজনের অনুরূপ নিম্ন-লিখিত সমীকরণটি প্রস্তাব করেন। যদি একটি অণু বিশ্লোজিত হইয়া  $n$ -সংখ্যক আয়ন উৎপন্ন হয়, তাহা হইলে সহজেই দেখান যায় —

$$\frac{i-1}{n-1} \quad (13.20)$$

বর্তমান শতাব্দীর প্রথম দিকে তীক্ষ্ণ তড়িৎবিশ্লোজ্য পদার্থের বিশ্লোজন-মাত্রার গণনার উল্লিখিত সমীকরণগুলি প্রায়শই ব্যবহার করা হইত, কিন্তু বর্তমানে এইরূপ গণনাপদ্ধতির ঐতিহাসিক গুরুত্ব ভিন্ন অপর কোন প্রকার গুরুত্ব নাই। এখন আমরা জানি যে, তীক্ষ্ণ তড়িৎবিশ্লোজ্য পদার্থসমূহ যে-কোন গাঢ়ত্বের দ্রবণেই

সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হইয়া থাকে এবং কোন আধুনিক রসায়নবিদই উল্লিখিত ধরণের অর্থহীন গণনাপদ্ধতির আশ্রয় গ্রহণ করেন না। বিপরীত আধান বৃত্ত আয়নসমূহের মধ্যে ভীত আন্তঃআয়নীয় আকর্ষণ (interionic attraction) বর্তমান ও তাহার ফলেই ইহাদের আচরণে আদর্শ দ্রবণ হইতে বিচ্যুতি পরিলক্ষিত হয়।

**অ্যাক্টিভিটি গুণাংক (Activity Coefficient) :** আদর্শ দ্রবণের ধর্ম হইতে ভীত ভড়িৎবিরোধ পদার্থের এই সকল বিচ্যুতিকে মাত্রিক ভিত্তিতে এখন আর  $i$  কিংবা  $i/n$  (অভিস্রাবী গুণাংক, *Osmotic coefficient*) দ্বারা প্রকাশ করা হয় না। ইহা প্রকাশের যে আধুনিকতম পদ্ধতিটি সর্বাধিক প্রচলিত তাহাতে অ্যাক্টিভিটি গুণাংক ব্যবহার করা হয়। দ্রবণের মধ্যে কোন আয়নের আচরণকে আদর্শ দ্রবণ সূত্রের দৃষ্টিভঙ্গী হইতে বিচার করিলে আপাতদৃষ্টিতে মনে হয় যেন উহার কার্যকরী গাঢ়ত্বের মান প্রকৃত গাঢ়ত্ব হইতে ভিন্ন। কোন আয়নের কার্যকরী গাঢ়ত্বকে উহার আয়ন অ্যাক্টিভিটি (ion activity,  $a$ ) বলা হয়। কোন আয়নের গাঢ়ত্ব পরিবর্তিত করিলে উহার অ্যাক্টিভিটিও সম্ভ্রমে সম্ভ্রমে পরিবর্তিত হয় এবং অ্যাক্টিভিটির সংজ্ঞা এমনভাবে নির্দিষ্ট করা হইয়াছে যাহাতে চরম লঘু দ্রবণে (infinite dilution) কোন আয়নের অ্যাক্টিভিটির মান উহার প্রকৃত গাঢ়ত্বের সমান হয়।

**সংজ্ঞা :** কোন আয়নের অ্যাক্টিভিটি ( $a$ ) ও প্রকৃত গাঢ়ত্ব ( $c$ )-এর অনুপাতকে আয়নটির অ্যাক্টিভিটি গুণাংক (activity coefficient) বলা হয়।

$$\therefore \text{অ্যাক্টিভিটি গুণাংক, } \gamma = a/c \quad \dots \dots (13.21)$$

$\gamma$ -এর মান আয়নের যোজ্যতা ও গাঢ়ত্বের উপর বিশেষভাবে নির্ভরশীল। উদাহরণস্বরূপ, সোডিয়াম ক্লোরাইডের  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের অ্যাক্টিভিটি গুণাংকের মান হইল 0.80। একষোড়ী আয়নের সম্বন্ধে গঠিত লবণ, যথা  $\text{KCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  ইত্যাদির ক্ষেত্রে  $N/10$  দ্রবণের গড় অ্যাক্টিভিটি গুণাংকের মান প্রায় 0.80,  $N/100$  দ্রবণের ক্ষেত্রে 0.90,  $N/1000$  দ্রবণের ক্ষেত্রে 0.96 এবং অতি মাতার লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে অ্যাক্টিভিটি গুণাংক সংজ্ঞা অনুসারে একক মানে পৌঁছায়। বহুষোড়ী আয়নের সম্বন্ধে গঠিত লবণের ক্ষেত্রে অ্যাক্টিভিটি গুণাংকের মান অবশ্য খুব কম হইতে পারে; যেমন, জিংক সালফেটের মোলাল দ্রবণের ক্ষেত্রে  $\gamma = 1/20$ । অবশ্য অ্যাক্টিভিটি গুণাংকের মান সর্বদাই যে এক (1) অপেক্ষা কম হইতে হইবে তাহা নহে, খুব বেশী গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে উহার মান এক অপেক্ষা অধিকও হইতে পারে।

উদাহরণ 10. একটি জলীয় দ্রবণের 27°C তাপমাত্রার হিমাংকের মান -0.326°C। এই দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ গণনা কর।

13.4 ও 13.5 নং সমীকরণ দুইটিকে সংযুক্ত করিলে এবং লক্ষ্য করিলে যে, মোলার আয়তন =  $M_1/\rho$ , আমরা পাই—

$$\frac{P^c - P}{P^c} = \frac{M_1 \pi}{\rho RT} = \frac{n_2}{n_1} ; \text{ কিন্তু, } \frac{n_2}{n_1} = \frac{\omega_2/M_2}{\omega_1/M_1} = \frac{M_1}{1000} \left( \frac{\omega_2 \times 1000}{\omega_1 \times M_2} \right)$$

কিন্তু, বঙ্কনীমধ্যস্থিত অংশটি 13.7 নং সমীকরণ অনুযায়ী হওয়া উচিত  $\Delta T/K_f$ ,

$$\therefore \frac{M_1 \pi}{\rho RT} = \frac{M_1}{1000} \frac{\Delta T}{K_f} ; \text{ অর্থাৎ, } \pi = \frac{\Delta T \rho RT}{1000 \times K_f} \quad \dots (13.22)$$

ইহা ই অভিস্রাবীর চাপ ও হিমাংক অবনমনের (বা, স্ফুটনাংক বৃদ্ধির) পারস্পরিক সম্পর্ক। যেহেতু,  $\rho$  হইল গ্রাম/মি. সি., সেহেতু, উপরোক্ত অংশে  $R$  হইল c. c.-বায়ু চাপ। সুতরাং,  $R$ -কে লিটার-বায়ুচাপে প্রকাশ করিলে সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায়—

$$\pi = \frac{\Delta T \rho RT}{K_f} \quad \dots \dots \dots (13.23)$$

$$= \frac{0.326 \times 1.1 \times 0.0821 \times 300}{1.86} = 4.32 \text{ বায়ুচাপ}$$

### প্রশ্নমালা

#### বায়ুচাপ হ্রাস

1. দ্রবণের বাষ্পচাপ হ্রাস ও অভিস্রাবীর চাপের পারস্পরিক সম্পর্কের তাপ-গতীয় প্রতিপাদন কর। অতি লঘু দ্রবণে হেনরীসূত্র রাউন্ট-সুজের পর্যাবসিত হয়, ইহা প্রমাণ কর।

2. কোন তরলের বাষ্পচাপ অনুযায়ী পদার্থের উপস্থিতিতে কিরূপে পরিবর্তিত হয়? এই পরিবর্তনের ভিত্তিতে বিজ্ঞানী রাউন্ট-দ্রবণের বাষ্পচাপ ও দ্রবীভূত পদার্থের আণবিক ওজনের সম্পর্ক কিরূপে নির্ধারণ করেন? প্রমাণ কর :  $[(P_0 - P)/P] = n_2/n_1$

20°C তাপমাত্রার বিশুদ্ধ ইথার এবং 50 গ্রাম ইথারে 6.0 গ্রাম বেঞ্জলিক অ্যাসিডের একটি দ্রবণের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 442 মি. মি. ও 410 মি. মি.। ইথারে বেঞ্জলিক অ্যাসিডের আণবিক ওজন গণনা কর। [ 113.8 (exact eqn.) ; 112.7 ]

3. 88°C তাপমাত্রার বিশুদ্ধ বেঞ্জিন ও টলুইনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 957 মি. মি. ও 379.5 মি. মি.। বেঞ্জিন ও টলুইনের যে মিশ্রণ 88°C তাপমাত্রার ফোটে, তাহার উপাদানগত গঠন নির্ণয় কর।

[ বেঞ্জিনের মোল-ভগ্নাংশ = 0.6589 ]

4.  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ইক্ষুশর্করার (আণবিক ওজন : 342) একটি জলীয় দ্রবণের বাষ্পচাপ 756 মি. মি.। প্রতি 1000 গ্রাম জলে কত গ্রাম শর্করা দ্রবীভূত আছে? [100.4 গ্রাম]

5.  $30^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বিস্তৃত বেঞ্জিন ও  $\text{CS}_2$ -এর বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $P_1$  ও  $P_2$  মি. মি.। সম ওজন-পরিমাণ এই দুইটি দ্রাবকে যে বিভিন্ন ওজন-পরিমাণ গ্রাপখালিন দ্রবীভূত করিলে দ্রবণ দুইটির বাষ্পচাপ পরস্পর সমান (ধরা যাক,  $P$ ) হইবে, তাহাদের অনুপাত গণনা কর। গ্রাপখালিনের পরিবর্তে অ্যানথ্রাসিন ব্যবহার করিলে এই অনুপাতের কিরূপ পরিবর্তন হইবে? (রাউল্ট সূত্র (লঘু দ্রবণ) এবং দ্রাব্য পদার্থের অনুঘাতী প্রকৃতি ধরিয়া লওয়া যাইতে পারে)।

6. আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্ট সূত্রটি (সমী: 13.2) যে আকারে প্রকাশ করা হইয়া থাকে তাহার কিরূপ সংশোধন প্রয়োজন হইবে যদি (i) দ্রাবকটি অনুঘাতী ও দ্রাব্য পদার্থটি উদারী প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়, এবং (ii) দ্রাবক ও দ্রাব্য পদার্থ উভয়েই উদারী প্রকৃতির হয়?

$$[(i) P_2 = P_2^0 X_2, (ii) P_1 = P_1^0 X_1, P_2 = P_2^0 X_2, P = P_1 + P_2]$$

7.  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ওজন-ভিত্তিক শতকরা 5 ভাগ গাঢ়বিশিষ্ট একটি ইক্ষুশর্করা দ্রবণের জলীয় বাষ্পচাপ হইল 23.69 মি. মি. পারদ। উপরোক্ত তথ্যটিকে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে কি না তাহা বিশদভাবে আলোচনা কর: ' $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ও 23.69 মি. মি. চাপে জলেব ইক্ষুশর্করার দ্রাব্যতা (solubility of water in sugar) হইল শতকরা 95 ওজন-ভাগ জল'।

8. 150 গ্রাম বেঞ্জিনে 2.25 গ্রাম কোন অনুঘাতী জৈব যৌগের দ্রবণে বিস্তৃত ও শুষ্ক নাইট্রোজেন গ্যাস ধীরে ধীরে চালনা করিয়া অতঃপর এই গ্যাসকে বিস্তৃত বেঞ্জিনের মধ্য দিয়া চালনা করা হইল। দ্রবণ ও বিস্তৃত বেঞ্জিনের ওজন হ্রাসের পরিমাণ হইল যথাক্রমে 2.1540 গ্রাম ও 0.016 গ্রাম। দ্রবীভূত জৈব যৌগটির আণবিক ওজন গণনা কর। [157.7]

9.  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় গ্লিসারিনে শতকরা 5 ভাগ গাঢ়বিশিষ্ট জলের দ্রবণের বাষ্পচাপ গণনা কর। এই ক্ষেত্রে রাউল্ট সূত্রটি প্রযোজ্য এবং গ্লিসারিনের বাষ্পচাপ অগ্রাহ্য করা যাইতে পারে (গ্লিসারিনের আণবিক ওজন : 92.1)।

[161.2 মি. মি.]

স্মৃটনাংক বৃদ্ধি ও হিমাংক অবনমন

10. জলীয় দ্রবণে কোন অনুঘাতী দ্রাব্য পদার্থের আণবিক ওজন নির্ধারণের স্মৃটনাংক পদ্ধতিটির মূল নীতি বিশদভাবে ব্যাখ্যা কর। এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রসজ্জার বিবরণ দাও এবং সঠিক পরিমাপের জন্য কি কি সতর্কতা অবলম্বন করা প্রয়োজন তাহা লিখ। দ্রাব্য পদার্থটি যদি বরকে দ্রবণীয় হয় এবং জলে আদর্শ দ্রবণীয় না হয়, তাহা হইলে হিমাংকের কিরূপ পরিবর্তন হইবে?

11. বিত্ত্ব দ্রাবকের তুলনায় কোন দ্রবণের বাষ্পচাপ যদি অপেক্ষাকৃত কম হয়, তাহা হইলে প্রমাণ কর যে, বিত্ত্ব দ্রাবকের তুলনায় ঐরূপ দ্রবণের হিমাংক ও স্ফুটনাংকও যথাক্রমে কম ও বেশী হইবে।

12. হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের শতকরা 0.5 ভাগ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট একটি জলীয় দ্রবণের হিমাংক হইল  $-0.272^{\circ}\text{C}$ । হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের সংকেত নির্ণয় কর। হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের স্থূল সংকেত হইল  $\text{HO}$  ; জলের মোলাল হিমাংক-ক্রবক  $=1.85$ ।  $[\text{H}_2\text{O}_2]$

13. 42.02 গ্রাম বেঞ্জিনে 0.5042 গ্রাম পরিমাণ কোন অনুঘাতী যৌগের দ্রবণ  $80.38^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ফোটে। বেঞ্জিনের স্ফুটনাংক ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে  $80.2^{\circ}\text{C}$  ও 94 ক্যালরি/গ্রাম। দ্রাব্য পদার্থটির আগবিক ওজন গণনা কর।  $[176.7]$

14. 200 গ্রাম অ্যাসেটিক অ্যাসিডে 0.4 গ্রাম পরিমাণ কোন যৌগ, A-এর দ্রবণ  $16.4^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়। বিত্ত্ব অ্যাসিডের হিমাংক হইল  $16.5^{\circ}\text{C}$ । 100 গ্রাম পরিমাণ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে 2.23 গ্রাম পরিমাণ অপর একটি যৌগ, B, দ্রবীভূত করিয়া প্রাপ্ত দ্রবণটি  $15.6^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কঠিনীভূত হয়। A যৌগটির বাষ্পঘনত্ব 37 হইলে B যৌগটির আগবিক ওজন গণনা কর।  $[91.7]$

15. রাউল্ট সূত্র আলোচনা কর। 100 গ্রাম পারদে 0.213 গ্রাম সোডিয়ামের একটি দ্রবণ পারদের হিমাংককে  $3.384^{\circ}\text{C}$  অবনমিত করে। সোডিয়ামের একটি অণুতে পরমাণু-সংখ্যা নির্ণয় কর, (সোডিয়ামের পারমাণবিক ওজন  $=23$  ; পারদের মোলাল হিমাংক-ক্রবক  $=42.5$ )।  $[M_2=26.7$  ; মোটামুটিভাবে Na]

16. দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় কোন পদার্থের আগবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতিসমূহের সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও। 15C গ্রাম জলে 15 গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ দ্রবীভূত করিলে জলের হিমাংক  $1.2^{\circ}\text{C}$  অবনমিত হয়। পদার্থটির আগবিক ওজন গণনা কর। জলের (100 গ্রাম) হিমাংক-ক্রবক  $=18.5^{\circ}\text{C}$ ।

$[154]$

17. ব্যাখ্যা কর :—(ক) দ্রাবকের হিমাংক-ক্রবক, (খ) বেকমান থার্মোমিটার মূলতঃ অন্তর-পরিমাপক (differential) ধরনের থার্মোমিটার।

18. আরহেনিয়াসের ডিফ্রেন্সিওজন তত্ত্ব আলোচনা কর এবং ডিফ্রেন্সিও পদার্থসমূহের অভিস্রাবী চাপের অবাভাবিক মান ইহার ভিত্তিতে কিরূপে ব্যাখ্যা করা যায়, তাহা লিখ।

19. রক্ত-রসের হিমাংক হইল  $-0.27^{\circ}\text{C}$ ।  $27^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ইহার অভিস্রাবী চাপের মান (মি. মি. পারদ এককে) গণনা কর ( $K_f=1.85$ )।  $[284 \text{ সে. মি.}]$

20. দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় কোন পদার্থের আগবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতিসমূহের সংক্ষিপ্ত বিবরণ দাও এবং উহাদের পারস্পরিক তুলনা কর।

21. ডিফ্রেন্সিও পদার্থের বিরোজন-মাত্রা বলিতে কি বুঝায় এবং উহা কিরূপে নির্ণয় করা হয় ? ড্যান্ট-হফ্ গুণক কাহাকে বলে ?



22. ক্লোরোফর্মের ফুটনাংক ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে  $61^{\circ}\text{C}$  এবং  $623$  ক্যালরি।  $25.2$  গ্রাম ক্লোরোফর্ম  $3$  গ্রাম ক্যাম্ফর দ্রবীভূত করিলে জ্বাবকটির ফুটনাংক  $0.299^{\circ}\text{C}$  বৃদ্ধি পায়। ক্লোরোফর্মের মোলার ফুটনাংক বৃদ্ধি ও ক্যাম্ফরের আণবিক ওজন গণনা কর। [  $0.32$  ;  $128.1$  ]

23. জলের গলন ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ হইল যথাক্রমে  $80$  ক্যালরি/গ্রাম ও  $536$  ক্যালরি/গ্রাম। কোন জলের দ্রবণের ফুটনাংক  $100.1^{\circ}\text{C}$  হইলে উহার হিমাংক কত হইবে? [  $0.359^{\circ}\text{C}$  ]

24.  $50^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় ইক্ষুশর্করার একটি জলের দ্রবণের অভিস্রাবীর চাপ হইল  $5$  বায়ুচাপ। দ্রবণটি অতি লঘু মাত্রার হইলে উহার হিমাংক গণনা কর। গলনের লীন তাপ  $80$  ক্যালরি/গ্রাম। [  $-0.352^{\circ}\text{C}$  ]

25. ম্যাগনেসিয়াম ও সিলভারের একটি ধাতুসংঘরের মধ্যে শতকরা  $10$  ওজন-ভাগ সিলভার আছে। গলিত ধাতুসংঘর হইতে  $630^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় বিস্তৃত ম্যাগনেসিয়াম পৃথকীভূত হয়। উহার গলনাংক হইল  $649^{\circ}\text{C}$ । ম্যাগনেসিয়ামের গলনের লীন তাপ গণনা কর। [  $2240$  ক্যালরি/গ্রাম-পরিমাণ ]

26. একটি শর্করা দ্রবণের হিমায়নকালে কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণের সহিত বরফ সাম্যাবস্থায় থাকে। শর্করার সম্পৃক্ত দ্রবণে কঠিন শর্করার সহিত কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণ সাম্যাবস্থায় থাকে। উপরোক্ত আপাত-সাদৃশ্যের ভিত্তিতে কি ইহা বল্য যুক্তিসঙ্গত হইবে যে, প্রথমোক্ত দ্রবণটি শর্করার মধ্যে বরফের সম্পৃক্ত দ্রবণ?

27. শীতপ্রধান অঞ্চলে গাড়ীর রেডিয়েটরে ব্যবহৃত জল যাহাতে জমিয়া না যায় সেই উদ্দেশ্যে জলের সহিত অ্যালকোহল, গ্লাইকল বা গ্লিসারিন, কোন্টির ব্যবহার সর্বাধিক কার্যকরী হইবে? যুক্তি সহকারে বিশদ আলোচনা কর।

28. ফুটনাংক বৃদ্ধির একই পরীক্ষা কলিকাতা কিম্বা এভারেস্ট পর্বতমালার শীর্ষে করা হইলে কি পার্থক্য লক্ষিত হইবে?

29. ভারী জলের ফুটনাংক  $101.42^{\circ}\text{C}$  এবং উহার ফুটনাংকের মোলাল বৃদ্ধি সাধারণ জল অপেক্ষা শতকরা দশ ভাগ বেশী। ভারী জল ও সাধারণ জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ তুলনা কর।

30. কোন দ্রবণ ও জ্বাবককে আবদ্ধ স্থানে বায়ুস্তরের ব্যবস্থানে রাখা হইলে জ্বাবকটি বাষ্পের আকারে দ্রবণে চলিয়া আসে, কিন্তু অনুঘাত্রী দ্রাব্য পদার্থটি দ্রবণ হইতে জ্বাবকে স্থানান্তরিত হইতে পারে না। অভিস্রাবণ প্রক্রিয়ার জন্য দ্রবণ ও জ্বাবকের মধ্যে একটি আংশিক-প্রবেশ পর্দা স্থাপন করিলেও এই একই ফলাফল ঘটে। বায়ুস্তরের ব্যবস্থানটিকে আংশিক-প্রবেশ পর্দারূপে গণ্য করা কি যুক্তিসঙ্গত হইবে এবং অভিস্রাবীর চাপ পরিমাপের পরীক্ষার বায়ুস্তরের এইরূপ ব্যবস্থান নীতিগতভাবে ব্যবহার করা কি সম্ভব?

31. যে দ্রবণের হিমাংক  $-0.326^{\circ}\text{C}$ ,  $27^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় তাহার অভিস্রাবীর চাপ গণনা কর। [  $P=4.32$  বায়ুচাপ ]

## চতুর্দশ অধ্যায়

### সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা

#### ( Homogeneous Equilibrium )

প্রাথমিক আলোচনা ; কত দূর ও কত দ্রুত ( Introduction ; How far and How fast ) : যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে দুইটি ভাষ্য সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ— প্রথমতঃ, “বিক্রিয়াটি কত দূর অগ্রসর হয়,” এবং দ্বিতীয়তঃ, “বিক্রিয়াটি কি হারে নিষ্পন্ন হয়।” এই অধ্যায়ে প্রথমোক্ত বিষয়টি সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে, দ্বিতীয় বিষয়টি রাসায়নিক গতিবিদ্যার অন্তর্ভুক্ত এবং উহা পরবর্তী একটি অধ্যায়ে ( চতুর্থ খণ্ড. বিংশ অধ্যায় ) বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

রাসায়ন-বিদ্যার ক্রমবিকাশের প্রাথমিক পর্যায়ে বিজ্ঞানীরা অনুমান করিতেন যে, রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা ( chemical affinity ) নামক কোন এক প্রকার বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণুর পারস্পরিক রাসায়নিক মিলন ঘটিয়া থাকে, কিন্তু তৎকালে এই বলের প্রকৃত স্বরূপ অবশ্য স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই। রাসায়নিক সংযোগ-প্রবণতা যে সম্পূর্ণভাবে পরমাণুর নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্ম, এই ধারণা দীর্ঘকাল ব্যতীত রাখা সম্ভব হয় নাই ; কারণ, বিজ্ঞানীরা ক্রমে বুঝিতে পারিলেন যে, কোন পদার্থের শুধু রাসায়নিক প্রকৃতিই নহে, উহার ভর বা গাঢ়ত্বও রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিপথের উপর যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ প্রভাব বিস্তার করে।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার উভমুখী প্রকৃতি (Reversibility of Reactions) : ইতিমধ্যে বিভিন্ন বাস্তব অভিজ্ঞতার ভিত্তিতে ধীরে ধীরে বুঝা যাইতে থাকে যে, অধিকাংশ রাসায়নিক বিক্রিয়াই উভমুখী প্রকৃতিবিশিষ্ট, অর্থাৎ উহার অবস্থাবিশেষে উভয় দিকেই অগ্রসর হইতে পারে এবং অবশেষে কোন একটি সাম্যাবস্থার উপনীত হয় ; সাম্যাবস্থার অবস্থান বিক্রিয়ার অংশগ্রহণকারী বিভিন্ন পদার্থের ভরও পারিপার্শ্বিক বিভিন্ন অবস্থার উপর নির্ভরশীল। বিজ্ঞানী বার্থেলো ও পিয়ার দ্য সঁ গিল্‌স্ ( Berthelot & Pean de St. Gilles, 1862 ) রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর বিকারকের ভরের প্রভাব সম্পর্কে সর্বপ্রথম গবেষণা করেন এবং মূলতঃ তাঁহাদের গবেষণার ফলাফলের ভিত্তিতেই দুই বৎসর পরে ( পরের অনুচ্ছেদ ঐষ্টব্য ) এমন একটি সূত্র আবিষ্কৃত হয় যাহা ভৌত রাসায়নের যাবতীর সূত্রাদির মধ্যে সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া মনে করা হয়। উল্লিখিত বিজ্ঞানিদের দেখান যে, এক মোল আ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে যদি ক্রমবর্ধপরিমাণে অ্যালকোহলের বিক্রিয়া

ঘটানো হয়, তাহা হইলে নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে অ্যাসিডের এস্টারে রূপান্তরের মাত্রা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায় ;



বাস্তব পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকাটি হইতে রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর ভরের প্রভাব স্পষ্ট প্রতীয়মান হয়।

তুল্যাংক অ্যালকোহল (প্রতি তুল্যাংক অ্যাসিডের জন্য)	উৎপন্ন এস্টার (শতকরা ভাগ)	তুল্যাংক অ্যালকোহল (প্রতি তুল্যাংক অ্যাসিডের জন্য)	উৎপন্ন এস্টার (শতকরা ভাগ)
0.2	19.3	2.0	82.8
0.6	42.3	4.0	88.2
1.0	66.5	12.0	93.2
1.5	77.9	50.0	প্রায় 100.0

**ভর-ক্রিয়া সূত্র ( Law of Mass Action ) :** 1864 খ্রীষ্টাব্দে গুল্ডবার্গ ( Guldberg ) ও ওয়াগে ( Waage ) নামক দুইজন নরওয়েজিয়ান রসায়নবিদ ভর-ক্রিয়া সূত্র, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর বিকারকসমূহের ও উৎপন্নকসমূহের ভরের প্রভাব সম্পর্কিত সূত্র সর্বপ্রথম নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করিতে সক্ষম হন : নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে-কোন মুহূর্তে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগ ঐ মুহূর্তে সিস্টেমে উপস্থিত প্রতিটি পদার্থের সক্রিয় ভরের ( ACTIVE MASS ) সমানুপাতিক ; সমসঙ্ঘ সিস্টেমের কোন উপাদানের সক্রিয় ভর বলিতে উহার মোলার গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ প্রতি একক আয়তনে যত গ্রাম-অণু পরিমাণ ঐ উপাদানটি উপস্থিত আছে তাহা বুঝায়। ভৌত রসায়নে এই সূত্রটির প্রভাব অতি সুদূরপ্রসারী। সমসঙ্ঘ সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে উহার প্রয়োগ নিয়ে প্রদর্শিত হইল।

**ভর-ক্রিয়া সূত্রের গাণিতিক রূপ ( Mathematical Formulation of the Law of Mass action ) :** কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উল্লিখিত সূত্রটিকে প্রয়োগ করিতে হইলে সর্বপ্রথম উহার একটি গাণিতিক রূপ প্রয়োজন। নিম্নলিখিত সরল সমীকরণ দ্বারা সূচিত উভমুখী বিক্রিয়াটি সম্পর্কে নিয়ে আলোচনা করা হইলঃ



অ্যালকোহলের এস্টারে রূপান্তর এই ধরনের বিক্রিয়ার একটি বাস্তব উদাহরণ :



যদি থাক, কেবল A ও B লইয়া বিক্রিয়াটি আরম্ভ করা হইল; এই অবস্থার সিস্টেমে C ও D সম্পূর্ণ অনুপস্থিত। প্রারম্ভিক গতিবেগ A-র গাঢ়ত্ব এবং B-র গাঢ়ত্বের

সমানুপাতিক, অর্থাৎ উহা গাঢ়ত্বের ওপরকালের সমানুপাতিক। বিক্রিয়াটি যতই অগ্রসর হয়, ততই সম্মুখ বিক্রিয়াটির  $(A+B \rightarrow C+D)$  গতিবেগ হ্রাস পায়

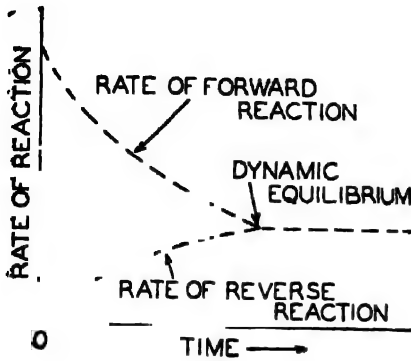


Fig. 81—সাম্যাবস্থার পৌছানো

গতিবেগ হ্রাস পাইতে থাকে ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং সিস্টেমটি অবশেষে এমন একটি অবস্থায় উপনীত হয় যখন সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়া দুইটির গতিবেগ পরস্পর সমান হইয়া থাকে। ইহাই হইল সিস্টেমটির সাম্যাবস্থা এবং এই অবস্থার উপনীত হইবার পর কোন পদার্থের গাঢ়ত্ব আর পরিবর্তিত হয় না। ইহাকে গতিময় সাম্যাবস্থা (Dynamic Equilibrium or Balanced State) বলা হয়। সাম্যাবস্থার উপনীত হইবার পর সিস্টেমের আর কোনরূপ আপাত পরিবর্তন না হওয়ার কারণ এই নহে যে, সকল প্রকার বিক্রিয়া বন্ধ হইয়া গিয়াছে, প্রকৃতপক্ষে কোন নির্দিষ্ট সময়ে যতগুলি অণু বিয়োজিত হইতেছে, বিপরীত বিক্রিয়ার কালে ঠিক ততগুলি অণু পুনরায় উৎপন্ন হইতেছে (Fig. 81)।

ধরা যাক, A, B, C ও D-এর মোলার গাঢ়ত্ব হইল যথাক্রমে  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  ও  $[D]$  এবং সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইবার পর উহাদের মোলার গাঢ়ত্বের মান, ধরা যাক, যথাক্রমে  $[A]_e$ ,  $[B]_e$ ,  $[C]_e$  ও  $[D]_e$ ।

সুতরাং সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে,

$$\text{সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ} \propto [A] \times [B] \\ = k_1 \times [A] \times [B]$$

$k_1$  ধ্রুবকরাশিটিকে বলা হয় সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ-ধ্রুবক [velocity constant]। অনুরূপভাবে,

$$\text{বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ} \propto [C] \times [D] \\ = k_2 \times [C] \times [D]$$

(Fig. 81); কারণ C ও D-তে রূপান্তরের কালে A ও B-এর পরিমাণ ক্রমশঃ কমিতে থাকে। কিন্তু সিস্টেমে কিছু পরিমাণ C ও D উৎপন্ন হইবামাত্র বিপরীত বিক্রিয়াটি  $(C+D \rightarrow A+B)$  আরম্ভ হয় এবং সিস্টেমে C ও D-এর পরিমাণ যত বৃদ্ধি পায় বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ ততই ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতে থাকে। সুতরাং, সম্মুখ বিক্রিয়ার

$k_2$  ধ্রুবকরাশিটি হইল বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ-ধ্রুবক। সাম্যাবস্থায়, সম্মুখ বিক্রিয়াটির গতিবেগ = বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ ; সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$k_1 [A]_e \times [B]_e = k_2 [C]_e \times [D]_e$$

অর্থাৎ  $\frac{[C]_e \times [D]_e}{[A]_e \times [B]_e} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad \dots \dots \dots (14.1)$

K ধ্রুবকরাশিটিকে উপরোক্ত বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবক (Equilibrium Constant) বা ভর-ক্রিয়া সূত্র ধ্রুবক (Mass Law Constant) বলা হয় ; সাম্য-ধ্রুবকের মান গতিবেগ ধ্রুবক দুইটির অনুপাতের সমান (গতিবেগ ধ্রুবক সম্পর্কে বিশদ আলোচনার জন্য বিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : (1) লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $[A]_e$ ,  $[B]_e$  ইত্যাদি প্রাথমিক গাঢ়তা নহে, সাম্যাবস্থার মোলার গাঢ়ত্বের মান। পৰবর্তী আলোচনাদিতে অন্তত সাম্যাবস্থার গাঢ়ত্ব প্রকাশ করিতে 'e' চিহ্নটি বর্জন করিয়া কেবল তৃতীয় বন্ধনী অর্থাৎ  $[A]$ ,  $[B]$  ইত্যাদি সংকেত ব্যবহার করা হইবে।

(2) K-এর মান প্রকাশকটিতে উৎপন্নক রাশিসমূহকে লব (numerator) হিসাবে ও বিকারক-সমূহকে হর হিসাবে (denominator) ব্যবহার করিবার রীতি অনুসরণ করা হইয়াছে।

(3) লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় K-এর মান সর্বদা অপরিবর্তিত (ধ্রুবক) থাকে, কিন্তু তাপমাত্রার পরিবর্তন করিলে K-এর মানও পরিবর্তিত হয়, কারণ  $k_1$  ও  $k_2$ -এর মান তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল।

$2A \rightarrow C + D$  ধরণের বিক্রিয়াকে  $A + A \rightarrow C + D$  হিসাবে মনে করা যাইতে পারে এবং এইক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্র সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায়—

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [A]} = \frac{[C] \times [D]}{[A]^2} \quad \dots \dots (14.2)$$

সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে,

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons gG + hH + \dots$  ধরণের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আমরা পাই :

$$K = \frac{[G]^g \times [H]^h \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \quad \dots \dots (14.3)$$

এই সমীকরণটি ভর-ক্রিয়া সূত্রের সার্বজনীন গাণিতিক রূপ এবং ইহাকে তাপগতীয় ভিত্তিতেও প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে (৩২৪ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। সমীকরণটির মূল বক্তব্যকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় : (কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উৎপন্ন পদার্থসমূহের গাঢ়ত্বের গুণকলকে বিকারক পদার্থসমূহের গাঢ়ত্বের গুণকল দ্বারা ভাগ করিলে প্রাপ্ত ভাগফল সর্বদা অপরিবর্তিত ধ্রুবকরাশি হইয়া থাকে ; অবশ্য প্রতিটি পদার্থের গাঢ়ত্বকে রাসায়নিক সমীকরণে উহার সংকেতের সহগ-সংখ্যার ঘাটে (power) উন্নীত করা প্রয়োজন (প্রকৃত

সাম্য-ক্রবক সম্পর্কিত আলোচনার জন্য ৩১৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। এই ক্রবককে সাম্য-ক্রবক (K) বলা হয়।

গ্যাসীয় বিক্রিয়া :  $K_p$  ও  $K_c$  (Gaseous Reactions :  $K_p$  and  $K_c$ ) :  
গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি প্রয়োগকালে গাড়তের স্থলে আংশিক চাপ (partial pressure) ব্যবহার করা যাইতে পারে ; কারণ, যে-কোন গ্যাসের, গাড়ত উহার আংশিক চাপের সমানুপাতিক। আংশিক চাপকে “P” চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হইলে  $A+B \rightleftharpoons C+D$  গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :

$$(i) \quad K_p = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \times P_B} \quad \text{এবং} \quad (ii) \quad K_c = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} \dots (14.4).$$

এই সমীকরণ দুইটিতে  $K_p$  ও  $K_c$  উভয়েই সাম্য-ক্রবক, কিন্তু লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, আংশিক চাপ ব্যবহার করিয়া প্রাপ্ত সাম্য-ক্রবক  $K_p$ -এর মান গাড়ত বর্টিত। সাম্য-ক্রবক  $K_c$ -এর মানের সমান নাও হইতে পারে ; বাহা হউক, যে-ক্ষেত্রে, ভুল বোঝার কোনপ্রকার অবকাশ নাই, সেইক্ষেত্রে অতঃপর আমরা সাধারণভাবে  $K$ -চিহ্ন ব্যবহার করিব।

$K_p$  ও  $K_c$ -এর পারস্পরিক সম্পর্ক সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। 2.2 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :  $PV = nRT$  ; সুতরাং,  $P = (n/V)RT = cRT$ । অতএব, উপরের রীতি অনুসরণ করিলে লেখা যাইতে পারে :  $P_A = [A]RT$ ,  $P_B = [B]RT$  ইত্যাদি।  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons gG + hH + \dots$  সাধারণ সমীকরণটির  $K_p$ -র সংজ্ঞার  $P$ -এর উল্লিখিত মান বসাইলে আমরা পাই :

$$K_p = \frac{P_C^g \times P_H^h \times \dots}{P_A^a \times P_B^b \times \dots} = \frac{[G]^g \times [H]^h \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} (RT)^{(g+h+\dots)-(a+b+\dots)}.$$

$$\therefore K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \dots \dots \dots (14.5).$$

$\Delta n$  হইল বিক্রিয়ার কলে মোল-সংখ্যার বৃদ্ধি, অর্থাৎ উৎপন্ন পদার্থ ও বিকারক পদার্থসমূহের মোল-সংখ্যার অন্তরকল।

$K_p$ -এর একক : ভাপগভীর প্রতিপাদন হইতে বুঝা যাইবে,  $K_p$ -এর সংজ্ঞার ব্যবহৃত  $P$ -রাশিগুলি (সমী: 14.4) প্রকৃতপক্ষে  $P/P_0$ , যেখানে  $P_0$  হইল আদর্শ চাপ। আমরা যেহেতু 1 বায়ুচাপকে আদর্শ চাপ বলিয়া গ্রহণ করিরাছি, সুতরাং  $P$  রাশিগুলি বায়ুর চাপ এককে প্রকাশিত চাপের সঙ্গে সংখ্যাগতভাবে সমান, কিন্তু ইহারা একক-হীন সংখ্যা মাত্র। সুতরাং সাম্য ক্রবক  $K$ -এর কোন একক নাই। এইজন্য  $K$ -এর লগারিদম নেওয়া চলে (দ্রষ্টব্য :  $\log 2$  এর অর্থ আছে কিন্তু  $\log Rs.2$  সম্পূর্ণ অর্থহীন)। কিন্তু  $K$  কিরূপ সমীকরণের সহিত সম্পর্কিত ইহা।

বোঝার সুবিধার জন্য ইহাকে অনেক সময় বায়ুচাপ এককে (যথা বায়ুচাপ<sup>১</sup>, বায়ুচাপ<sup>২</sup> ইত্যাদি) প্রকাশ করা হয়, যদিও ইহা নীতিগতভাবে ঠিক নহে।

উদাহরণ 1. 600°C তাপমাত্রায়  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  বিক্রিয়ার  $K_p$ -এর মান 61.7।  $K_p$ -এর মান গণনা কর।

এই ক্ষেত্রে,  $\Delta n$  = উৎপন্ন পদার্থের মোল-সংখ্যা ও বিকারক পদার্থ দুইটির মোল সংখ্যার অন্তর-ফল =  $1 - 1\frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$ । 14.5 নং সমীকরণে  $\Delta n$ -এর এই মান বসাইলে আমরা পাই,  $K_p = 61.7 \times (0.0821 \times 837)^{-\frac{1}{2}} = 7.29$ । লক্ষ্য করিতে হইবে যে, গাঢ়ত্ব, চাপ এবং  $R$  যথাক্রমে মোল/লিটার, বায়ুচাপ, এবং লিটার-বায়ুচাপ এককে প্রকাশিত মানের সহিত সংখ্যাগতভাবে সমান।

**রাসায়নিক সাম্যাবস্থার শর্ত ও পরাবর্ত্যতা (Criteria of Chemical Equilibrium and Reversibility) :** সাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, যে-কোন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে নিম্নলিখিত তিনটি শর্ত অতি অবশ্যই প্রতিপালিত হইতে হইবে :

(ক) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব,

(খ) উভয় দিক হইতে সাম্যাবস্থার প্রাপ্তি, এবং,

(গ) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা।

(ক) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব : যে-কোন সিস্টেম সাম্যাবস্থার উপনীত হইবার পর উহার বাহ্যিক অবস্থা অপরিবর্তিত থাকিলে সিস্টেমের পদার্থিক গঠন (composition) চিরস্থায়ীভাবে অপরিবর্তিত থাকে। অবশ্য এমন কিছু কিছু প্রাকৃতিক সিস্টেমের সন্ধান পাওয়া গিয়াছে যাহাদেব ক্ষেত্রে প্রবৃত্ত সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত না হইলেও আপাত দৃষ্টিতে উহার সাম্যাবস্থার আছে বলিয়া মনে হয় ; কারণ, এইরূপ সিস্টেম স্থায়্যাবস্থার প্রতি এত ধীরগতিতে অগ্রসর হয় যে, বাস্তব পরীক্ষালবীক্ষা দ্বারা তাহা লক্ষ্য করা সম্ভব হয় না। কিন্তু সিস্টেমটির উপর উপযুক্তভাবে কোম্প্রেশন (shock or impulse) সৃষ্টি করিলে সঙ্গে সঙ্গে উহা সাম্যাবস্থার উপনীত হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যাইতে পারে, সাধারণ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ যথেষ্ট দীর্ঘকাল স্থায়ী থাকিলেও প্লাটিনামের আন্তঃবস্তুক আসবেস্টেসের উপস্থিতিতে উপাদান দুইটির মধ্যে অতি দ্রুত রাসায়নিক মিশ্রন ঘটিয়া সিস্টেমটি প্রকৃত সাম্যাবস্থার উপনীত হয়। ওকোন-গ্যাস আপাত-সাম্যাবস্থার অবস্থা একটি ভাল উদাহরণ। এই ধরণের আপাত-সাম্যাকে অনেক সময় আপাত-স্থায়ী অবস্থা (metastable state) বলা হয় ; যদি অস্বাভাবিক উপাদানিক গঠন কোন উচ্চতর তাপমাত্রার সাম্য গঠনের অনুরূপ হয় তাহা হইলে এইরূপ আপাত-সাম্যাকে অনেক সময় বিধৃত সাম্যাবস্থা (Frozen or arrested equilibrium) বলা হইয়া থাকে।

(খ) উভয় দিক হইতে সাম্যাবস্থার প্রতিষ্ঠা : বিশুদ্ধ অ্যামোনিয়া গ্যাসেব মধ্যে তড়িৎক্লয়ণ করিলে শতকরা 93 ভাগ অ্যামোনিয়া নাইট্রোজেনে ও হাইড্রোজেনে বিয়োজিত হয়। কিন্তু 1 : 3 অনুপাতে মিশ্রিত নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের মিশ্রণের মধ্যে তড়িৎক্লয়ণ করিলে গ্যাসীয় উপাদান দুইটির শতকরা 7 ভাগ পর্যন্ত মিশ্রিত হয় এবং শতকরা 93 ভাগ নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন অপরিবর্তিত থাকিয়া থাকে। ইহা হইতে বুঝা যায় বিশুদ্ধ অ্যামোনিয়া, অথবা উহার

বিরোজনকাত পরীক্ষণ—যাহা লটরায় পরীক্ষা শুরু করা হইত না কেন, সিস্টেমটি অবশেষে একই সাম্যাবস্থার উপনীত হয় যাহার উপাদানিক গঠন আর পরিবর্তন করা সম্ভব নহে। ইথাইল অ্যাল-কোহল ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিক্রিয়ার এস্টার গঠনের ক্ষেত্রে বিজ্ঞানী বার্বেলো ও ত্রুজিল্লি এই তথ্যটি সর্বপ্রথম পরীক্ষামূলকভাবে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন; প্রকৃত সাম্যাবস্থা ইহাই সর্বাধিক নির্ভরযোগ্য শর্ত।

(গ) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা : সাম্য-ধ্রুবকের সমীকরণটি লক্ষ্য করিলে অতি সহজেই বুঝা যায় যে, বাসায়নিক বিক্রিয়াকালে কোন পদার্থই সম্পূর্ণ নিঃশেষিত হওয়া সম্ভব নহে; কারণ তাহা হইলে সিস্টেমের অন্তর্ভুক্ত এক বা একাধিক পদার্থের গাঢ়তা শূন্য (0) হওয়াব দক্ষ সাম্য-ধ্রুবক- $K$ -এর মান শূন্য বা অসীম হইতে হইবে, যাহা সম্পূর্ণ অসম্ভব। সুতরাং, কোনপরাবর্ত্য বিক্রিয়ার উৎপন্ন পদার্থসমূহকে সিস্টেমের মধ্যে আনয়ন রাখিলে বিক্রিয়াটি কোন দিকেই অসম্পূর্ণ হওয়া কখনই সম্ভব নহে। হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের বাসায়নিক সংযোগ ইত্যাদি অনেক বিক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে সম্পূর্ণ মাত্রায় ঘটিয়া থাকে বলিয়া মনে হয়, কিন্তু ইহাও প্রকৃত কারণ হইল এই যে, এই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা কোন এক পার্থক্যের অতি সন্নিকটে অবস্থান করে।

অপরাবর্ত্য বিক্রিয়া (Irreversible Reactions) : তাত্ত্বিক বিচারে সকল বিক্রিয়াকেই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট মনে করা যাইতে পারে, যদিও এমন কিছু কিছু বিক্রিয়া আছে যাহাদের পরাবর্ত্যতা সন্দেহ করা অত্যন্ত কঠিন।  $KClO_3$ -এর বিরোজন, কার্বন ও কার্বনযুক্ত যৌগের অক্সিজেনের মধ্যে দহন, খাদ্যের পরিপাক ক্রিয়া, ইত্যাদি বিক্রিয়াকে বিপরীত দিকে নিষ্পন্ন করিবার উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থা পরীক্ষাগতভাবে সৃষ্টি করা নিঃসন্দেহে অতি সুকঠিন, প্রায় অসম্ভব বলিলেও চলে। কিন্তু নীতিগতভাবে এই সকল বিক্রিয়া এবং অনুরূপ যাবতীয় বিক্রিয়াই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং বস্তুতঃপক্ষে তাপগতীয় মুক্ত-শক্তির ভিত্তিতে ( $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ )  $K$ -এর মানও গণনা করা যায়। অবশ্য এই সকল ক্ষেত্রে  $K$  একটা বৃহৎ রাশি হইতে বাধ্য। বাস্তবক্ষেত্রে আমরা যে এই ধরনের বিক্রিয়াকে বিপরীত দিকে চালিত করিতে পারি না, উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থা সম্পর্কে অজ্ঞতাই তাহার মূল কারণ। সুতরাং, প্রকৃত বিচারে কোন বিক্রিয়াই অপরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট নহে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতিগত প্রকৃতি (Dynamic Nature of Chemical Equilibrium) : কোন পরাবর্ত্য বিক্রিয়া সাম্যাবস্থার উপনীত হইলে বিক্রিয়াটি যে প্রকৃতপক্ষে শুরু হইয়া যায় না, কেবলমাত্র সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ পরস্পর সমান হইবার ফলেই সাম্যাবস্থার উদ্ভব ঘটে (Fig. 81), ইদানীংকালে বহু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ট্রেসার (tracer) হিসাবে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহার করিয়া ইহা পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণিত করা গিয়াছে। নিম্নে এই বিষয়ে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।



জলীয় দ্রবণে আরোডিনের সহিত বিক্রিয়ার আর্সেনিয়াস অ্যাসিড আরসেনিক অ্যাসিডে জারিত হয় ; আরোডিন সাধারণতঃ কোন আরোডাইড লবণের উপস্থিতিতে ব্যবহার করা হয় যাহাতে জলীয় দ্রবণে আরোডিন  $I_3^-$  আয়ন রূপে থাকে। এই বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



নিউট্রন দ্বারা আঘাতের ফলে সাধারণ আর্সেনিক তেজস্ক্রিয় আর্সেনিকে ( $As^*$ ) রূপান্তরিত হয় এবং উহা হইতে প্রচলিত পদ্ধতিতে তেজস্ক্রিয় আর্সেনিয়াস অ্যাসিড প্রস্তুত করা যাইতে পারে। বাস্তব পরীক্ষা হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, জলীয় দ্রবণে নিষ্ক্রিয় (সাধারণ) আর্সেনিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে এই তেজস্ক্রিয় আর্সেনিয়াস অ্যাসিডের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। এখন, যদি এমন একটি সাম্য-মিশ্রণ প্রস্তুত করা হয় যাহাতে কেবল আর্সেনিয়াস অ্যাসিডটি তেজস্ক্রিয় ও অপর সকল উপাদান নিষ্ক্রিয় সাধারণ যৌগ, তাহা হইলে বাস্তব পরীক্ষার লক্ষ্য করা যায় যে, সাম্যাবস্থার অবস্থানের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না এবং ইহাই আকাঙ্ক্ষিত ফলাফল। কিন্তু সাম্যাবস্থাস্থিত সিস্টেমের আর্সেনিক অ্যাসিড ও আর্সেনিয়াস অ্যাসিডের তেজস্ক্রিয়তা যদি কিছু সময় পর পর পরীক্ষা করা হয়, তাহা হইলে দেখা যাইবে যে, প্রথমোক্ত যৌগটি ধীরে ধীরে তেজস্ক্রিয় হইয়া উঠিতেছে ও দ্বিতীয় যৌগটির তেজস্ক্রিয়তা ঐ একই হারে হ্রাস পাইতেছে এবং তেজস্ক্রিয়তার হ্রাস-বৃদ্ধির এই হার ভর-ক্রিয়া সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ। এই পরীক্ষা হইতে অতি সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, সাম্যাবস্থার মোট বিক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে শুদ্ধ হইলেও সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়া দুইটি সমান গতিবেগে নিম্পন্ন হইতে থাকে।

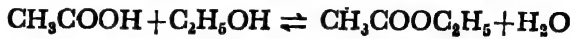
রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গভীর প্রকৃতি আর একটি উদাহরণ নিয়ে আলোচনা করা হইল, যথা—



কেরিক ও ফেরাস আয়নের মিশ্রণে কেরিক আয়ন ক্রমাগত ফেরাস আয়নে পরিবর্তিত হয় এবং ফেরাস আয়নও ক্রমাগত তুল্যাকং পরিমাণ কেরিক আয়নে রূপান্তরিত হয়। সুতরাং,  $Fe^{+++}$  ও  $Fe^{++}$  আয়নের মিশ্রণে আপাতদৃষ্টিতে কোনরূপ পরিবর্তন লক্ষিত না হইলেও উল্লিখিত ইলেকট্রন আদান-প্রদান বিক্রিয়াটি অবিহত নিম্পন্ন হইতেছে। তেজস্ক্রিয় কেরিক আয়ন ( $*Fe^{+++}$ ) ব্যবহার করিয়া একটি ফেরিক-ফেরাস মিশ্রণ প্রস্তুত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, ফেরাস আয়নের তেজস্ক্রিয়তা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায় এবং কেরিক আয়নের তেজস্ক্রিয়তা ঐ একই হারে হ্রাস পায়। এই পরীক্ষা কেরিক ও ফেরাস আয়নের পারস্পরিক রূপান্তর-ক্রিয়া সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত করে ; এমন কি, এইরূপ রূপান্তরের মাত্রিক পরিমাণ কবাও সম্ভবপর। ইদানীংকালে বহু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই ধরনের পরীক্ষানিরীক্ষা করা হইয়াছে এবং ইহা হইতে রাসায়নিক সিস্টেম ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গভীর প্রকৃতি সুনিশ্চিতরূপে প্রমাণিত করা সম্ভব হইয়াছে।

**ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ (Application of the Law of Mass Action) :** ভর-ক্রিয়া সূত্রের ভিত্তিতে প্রাপ্ত সমীকরণ বাস্তব তথ্যাদির সহিত কতদূর সঙ্গতিপূর্ণ তাহা বিচার করিবার উদ্দেশ্যে কয়েকটি ভরল ও গ্যাসীয় সমসত্ত্ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতি নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(ক) **ইথাইল অ্যালকোহলের এস্টারে রূপান্তর :** এই সমসত্ত্ব ভরল সিস্টেমটির বিক্রিয়া নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :



প্রাথমিক অবস্থায় :—  $a$   $b$   $o$   $o$

সাম্যাবস্থায় :—  $a-x$   $b-x$   $x$   $x$

সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে নিশ্চিতভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = K, \quad \dots \quad \dots \quad (14.6)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য :—এই গ্রন্থের সর্বত্র ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে উৎপন্ন পদার্থসমূহকে (দক্ষিণ পার্শ্ব) লব হিসাবে ও বিকারক পদার্থসমূহকে (বাম পার্শ্ব) হ্রাস হিসাবে ব্যবহার করিবার রীতি অনুসরণ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন কোন গ্রন্থকার ইহার বিপরীত রীতি অনুসরণ করেন।

ধরা যাক,  $a$  মোল পরিমাণ অ্যাসিড ও  $b$  মোল পরিমাণ অ্যালকোহল লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করা হইল, এবং, ধরা যাক,  $x$  মোল পরিমাণ অ্যাসিড ও সম-পরিমাণ অ্যালকোহলের বিক্রিয়ার এস্টার উৎপন্ন হইবার পর সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইল। তাহা হইলে অন্তিম সিস্টেমে  $(a-x)$  মোল অ্যাসিড,  $(b-x)$  মোল অ্যালকোহল,  $x$  মোল এস্টার ও  $x$  মোল জল থাকিবে। সিস্টেমের মোট আয়তন যদি  $V$  হয়, তাহা হইলে সাম্যাবস্থায় অ্যাসিড, অ্যালকোহল, এস্টার ও জলের মোলার গাঢ়ত্ব

হইবে, যথাক্রমে,  $\frac{a-x}{V}$ ,  $\frac{b-x}{V}$ ,  $\frac{x}{V}$  ও  $\frac{x}{V}$ । ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$\frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V} \times \frac{b-x}{V}} = \frac{k_1}{k_2} = K, \text{ অথবা, } \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} = K \quad \dots \quad (14.7)$$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সাম্য-ধ্রুবক  $K$ -এর উল্লিখিত সমীকরণে  $V$  সম্পূর্ণ অনুপস্থিত, অর্থাৎ, এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান সিস্টেমের মোট আয়তনের উপর কিছুমাত্রও নির্ভর করে না। বস্তুতঃপক্ষে, যে সকল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মোট অনু-সংখ্যা পরিবর্তিত হয় না, তাহাদের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান সিস্টেমের মোট আয়তনের উপর কোনভাবেই নির্ভরশীল নহে।

এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে সর্বপ্রথম গবেষণা করেন বিজ্ঞানী বার্থোলো ও লি'য়া দ্য স্ত্রী জিল্ (পৃ: ৩১৩)। তাঁহারা এক মোল অ্যাসিডের সহিত বিভিন্ন পরিমাণ অ্যালকোহল মিশ্রিত করিয়া ক্রম সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠার উদ্দেশ্যে মিশ্রণটিকে দুই-মুখ-বদ্ধ কাঁচনলে  $100^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করেন। নলগুলিকে অতঃপর অতি ক্রম ঠাণ্ডা করিয়া উহাতে অপরিবর্তিত অ্যাসিডের পরিমাণ টাইট্রেশন দ্বারা নির্ধারণ করা হয় এবং ইহা হইতে উৎপন্ন এস্টারের পরিমাণ সহজেই গণনা করা যায়। বিজ্ঞানীদ্বয় লক্ষ্য করেন যে, পরীক্ষার প্রাপ্ত ফলাফল ভর-ক্রিয়া সূত্রের ভিত্তিতে গণনাকৃত মানের সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ; নিম্নের তালিকা হইতে ইহা স্পষ্ট বুঝা যাইবে।

অ্যালকোহল $a$	উৎপন্ন এস্টার (পরীক্ষামূলক মান)	উৎপন্ন এস্টার (গণনাকৃত মান)
0.05	0.05	0.049
0.18	0.171	0.171
0.33	0.293	0.301
0.50	0.414	0.423
1.00	0.665	K 4
1.50	0.789	0.785
2.24	0.876	0.864
8.00	0.966	0.970

ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগপদ্ধতি সম্পর্কে একটি মন্তব্য (A Remark on the Method of Application of the Law of Mass Action): কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি প্রয়োগ করিতে হইলে সর্বপ্রথমেই স্পষ্ট-ভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, বিকারকসমূহের প্রাথমিক পরিমাণ নির্দিষ্ট করিয়া দিলেও বিক্রিয়াটি কত মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে তাহা এই সূত্রটি হইতে স্বাধীনভাবে গণনা করা সম্ভব নহে। পক্ষান্তরে, যদি বিকারকসমূহের কোন নির্দিষ্ট অনুপাতের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান (সূত্রায় K-এর মান) পরীক্ষার দ্বারা পূর্বেই নির্ণীত করা হইয়া থাকে, কেবল তাহা হইলেই বিকারকসমূহের অপর যে-কোন প্রাথমিক অনুপাতের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান এই সূত্রটির সাহায্যে গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে এই সম্পর্কে একটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

উদাহরণ 2. অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যালকোহল সম-আণবিক অনুপাতে মিশ্রিত করিলে উহাদের শতকরা 66.5 ভাগ পরিমাণ এস্টারে রূপান্তরিত হব। এক মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সহিত পৃথক পৃথকভাবে 0.5, 4, বা 8 মোল অ্যালকোহল মিশ্রিত করিলে কত পরিমাণ এস্টার উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর।

। মোল অ্যাসিড ও 1 মোল অ্যালকোহলের পারস্পরিক বিক্রিয়ার 0.665 মোল এস্টার উৎপন্ন হয়, অর্থাৎ,  $a=1$ ,  $b=1$ ,  $x=0.665$ । ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে (14.7 নং সমীকরণে) এই মান বসাইলে আমরা পাই:

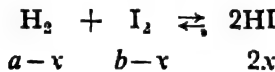
$$K = \frac{[\text{এটার}][\text{জল}]}{[\text{অ্যাসিড}][\text{আলকোহল}]} = \frac{(a-x)(b-x)}{(0.665)^2} \\ = \frac{(1-0.665)(1-0.665)}{4} \\ = 4 \text{ (এর)}$$

০.৫ মোল অ্যালকোহল ও ১ মোল অ্যাসিডের ক্ষেত্রে  $a=1$ ,  $b=0.5$ ; সুতরাং আমরা পাই :

$$4 = \frac{x^2}{(0.5-x)(1-x)}$$

এই সমীকরণটি প্রকৃতপক্ষে একটি দ্বিঘাত সমীকরণ এবং উত্কে সমাধান করিলে  $x=0.423$  ও  $1.57$ , দ্বিঘাত মানটি স্পষ্টতই গ্রহণযোগ্য নহে, কারণ  $0.5$  মোল অ্যালকোহল হইতে কখনই  $1.57$  মোল এটার উৎপন্ন হইতে পারে না। সুতরাং, উৎপন্ন এটারেব পরিমাণ  $= 0.423$  মোল। অনুকল্পভাবে,  $a=1$  ও  $b=4$  হইলে আমরা পাই  $x=0.93$ , এবং  $a=1$  ও  $b=8$  হইলে  $x=0.97$ । সুতরাং, শতকরা যথাক্রমে  $42.3$ ,  $93$  ও  $97$  ভাগ অ্যাসিড এটারে রূপান্তরিত হইবে।

(খ) হাইড্রোজেনিক অ্যাসিড উৎপাদন : এই সমসত্ত্ব সিস্টেমটির সমীকরণ :



ধরা যাক,  $a$  মোল হাইড্রোজেন ও  $b$  মোল আয়োডিনের মিশ্রণকে  $V$  আয়তন-বিশিষ্ট আধারে উত্তপ্ত করা হইল এবং মনে করা যাক,  $2x$  মোল হাইড্রোজেনিক অ্যাসিড উৎপন্ন হইল। তাহা হইলে সাম্যাবস্থার অপরিবর্তিত হাইড্রোজেন ও আয়োডিনের মোল-সংখ্যা হইবে যথাক্রমে  $(a-x)$  ও  $(b-x)$ । ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :

$$K_p = K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \dots \dots (14.8)$$

তদুপায়ে : (১) এক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা, আয়তন ( $V$ ) বা চাপ ( $P$ )-এর উপর নির্ভরশীল নহে, কারণ  $\Delta n=0$  ;

(২) এক্ষেত্রে  $K_p$  এবং  $K_c$ -এর মান অভিন্ন, কারণ  $\Delta n=0$  ;

(৩) ১৪.৮ নং সমীকরণে  $4x^2$  ব্যবহার প্রথাগত মাত্র ;  $x^2$  লিখিলেও চলিত, কিন্তু ইহা প্রথা-বিরুদ্ধ।

(৪) অনুকূপ বিক্রিয়ায় ( $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$  এবং  $2H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ ) অত্যন্ত অটিল ঘরগের।

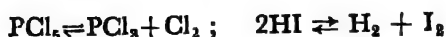
১৮৯৯ খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী বোডেনস্টাইন (Bodenstein) এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে বিশদ পরীক্ষানিরীক্ষা করেন। বিভিন্ন জাত অনুপাতে হাইড্রোজেন ও আয়োডিনের

মিশ্রণকে দুই-মুখ-বন্ধ নলে  $444^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় (সালফারের শুটনাংক) উত্তপ্ত করা হয়। সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠার উদ্দেশ্যে যথেষ্ট সময় অতিবাহিত হইতে দেওয়ার পর কঁচন লঙলিকে সহসা শীতল করা হয় (বিধৃত সাম্যাবস্থা) এবং অপরিবর্তিত আয়োডিন ও উৎপন্ন হাইড্রোজেন আয়োডাইডকে পটাশিয়াম হাইড্রক্সাইডে শোষিত করিয়া অপরিবর্তিত হাইড্রোজেনের পরিমাণ পরিমাপ করা হয়; আয়োডিন ও হাইড্রোজেন আয়োডাইড শোষণের পর প্রাপ্ত দ্রবণটিকে প্রচলিত পদ্ধতি অনুযায়ী রাসায়নিক বিশ্লেষণ করা হয়। এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে ইদানীংকালের একটি পরীক্ষায় প্রাপ্ত ফলাফলের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নের তালিকাটি হইতে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সত্যতা স্পষ্ট প্রতিপন্ন হইবে। তালিকায় উল্লিখিত প্রথম

আংশিক চাপ, বায়ুচাপ			$K_p$
$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	$\text{HI}$	
0.1654	0.09783	0.9447	0.01803
0.2583	0.04229	0.7763	0.01812
0.1274	0.1339	0.9658	0.01829
0.1034	0.1794	0.0129	0.01808
0.02703	0.02745	0.2024	0.01812
0.06443	0.06540	0.4821	0.01813

চারটি পরীক্ষা বাম পার্শ্ব (HI-এর গঠন) হইতে এবং শেষ দুইটি পরীক্ষা দক্ষিণ পার্শ্ব (HI-এর বিশ্লেষণ) হইতে আনুজ্ঞ করা হইয়াছিল। তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, সকল পরীক্ষাতেই K-এর মান মোটামুটি অপরিবর্তিত দ্রবক আছে। ইহা হইতে বিক্রিয়াটির পরাবর্ত্য প্রকৃতি এবং ভর-ক্রিয়া সূত্রের সত্যতা নিঃসন্দেহে প্রমাণিত হইতেছে।

(গ) গ্যাসের তাপীয় বিশ্লেষণ : গ্যাসীয় বিশ্লেষণের বিচারের জন্য সাম্যাবস্থা দ্রবকের এরোং বিশেষ সুবিধাজনক। প্রথমে আমরা একটি অণুর দুইটি বিভিন্ন অণুতে বিভাজনের বিষয়ে আলোচনা করিব। কয়েকটি অতি পরিচিত উদাহরণ হইল—



$$\therefore K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x^2}{(2a - 2x)^2} \quad \dots (14.9)$$

গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে  $K_p$ -এর ব্যবহার  $K_c$  হইতে বেশী সুবিধাজনক ও প্রচলিত। 1 মোল  $\text{PCl}_5$  V আয়তনে ও P বায়ুচাপে বাষ্পীভূত করা হইয়াছে ও ইহার বিশ্লেষণ মাত্রা  $a$  (পৃঃ ৫৮)।  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

এই অবস্থার প্রত্যেকটি উপাদানের আংশিক চাপ ( পৃঃ ২২৭, সমী 11.8 ) নীচের তালিকায় দেখান হইল।

উপাদান	সাম্যাবস্থা			
	প্রাথমিক মোল সংখ্যা	মোল-সংখ্যা	মোল-ভগ্নাংশ	আংশিক চাপ
$PCl_5$	1	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$[(1-\alpha)/(1+\alpha)]P$
$PCl_3$	0	$\alpha$	$\alpha/(1+\alpha)$	$[\alpha/(1+\alpha)]P$
$Cl_2$	0	$\alpha$	$\alpha/(1+\alpha)$	$\alpha[(1+\alpha)]P$
সাম্যাবস্থায় মোট মোল-সংখ্যা = $1+\alpha$				

$$\text{সুতরাং, } K_p = \frac{PCl_3 \times PCl_2}{PCl_5} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} P \quad (14.10)$$

জটিল্য : (১) Eqn 14.10 হইতে সহজেই বোঝা যায় যে, বিয়োজন-মাত্রা  $\alpha$  মোট চাপ  $P$ -এর উপর নির্ভরশীল এবং প্রযুক্ত চাপ বাড়িলে বিয়োজন-মাত্রা কমে এবং চাপ কমিলে বিয়োজন-মাত্রা বাড়ে।

(২)  $K_c$ -এর মান সরাসরি, কিম্বা  $K_p$ -এর মান হইতে গণনা করা যায়।

$$K_c = \frac{[PCl_3] \times [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)} \cdot \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (14.11)$$

(৩)  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , কিম্বা  $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ -এর ক্ষেত্রে প্রথা-অনুযায়ী  $K_p$ -এর বর্ণনার 14.10 সমীকরণ হইতে সামান্য পরিবর্তন হয়। শিক্ষার্থীদের ইহা প্রতিপাদন করা বাঞ্ছনীয়।

(৪)  $K_p$  তাপমাত্রার সহিত পরিবর্তনশীল (সমীঃ 14.20), সুতরাং  $\alpha$ -ও তাপমাত্রা বৃদ্ধির সহিত বৃদ্ধি পায়, কারণ বিয়োজন একটি তাপশোষক বিক্রিয়া [ $\Delta H = (+)$ ]।

উদাহরণ 3. (ক) সাধারণ বায়ুচাপে ও  $180^\circ C$  তাপমাত্রায় ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইড শতকরা 41.7 ভাগ বিয়োজিত হয়। আংশিক চাপ ব্যবহার কবিরূপে এই বিয়োজন-ক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক গণনা কর। (খ) বাতাসিক বায়ুচাপের বিশুদ্ধ চাপে বিয়োজন-মাত্রা ও সাম্য-ধ্রুবক গণনা কর।

(ক) 14.11 নং সমীকরণে  $\alpha = 0.417$  ও  $P = 1$  বসাইলে আমরা পাই:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = \frac{(0.417)^2}{1-(0.417)^2} \times 1 = 0.21$$

$$K_c = K_p(RT)^{-1} \Delta n = 0.21 \times (0.082 \times 453)^{-1} = 5.66 \times 10^{-3}$$

(খ) যখন  $P = 2$ , তখন উপরোক্ত সমীকরণে  $K_p = 0.21$  ও  $P = 2$  বসাইলে আমরা পাই,  $\alpha = 30\%$  (সম্ভাব্য মোটাত্মক মান)।

উদাহরণ 4. 15 বায়ুচাপে সাম্যাবস্থায়  $PCl_5$ -এ ক্লোরিনের শতকরা আয়তন ভাগ গণনা কর  $K_p = 0.202$ ।

14.11 নং সমীকরণে  $K_p=0.202$  ও  $P=1.5$  বসাইলে আমরা পাই,  $a=0.343$ । এখন 11.11 নং সমীকরণ (২১১ পৃষ্ঠা) অনুসারে, শতকরা আয়তন ভাগ=শতকরা মোল পরিমাণ=মোল ভগ্নাংশ  $\times 100=100a(1+a)=25.5\%$

**হ্যালোজেন অণুর বিয়োজন :** যথেষ্ট উচ্চ তাপমাত্রার সকল হ্যালোজেন মোলই নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী উহাদের পরমাণুতে বিয়োজিত হয় :  $X_2 \rightleftharpoons 2X$ , যথা  $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ ;  $I_2 \rightleftharpoons 2I$  ইত্যাদি; আরোডিনের বিয়োজন-প্রবণতা অগ্রাণু হ্যালোজেনের তুলনার সর্বাধিক। যথা,

1000°C তাপমাত্রার ক্লোরিন অতি স্বল্প মাত্রার (10,000 ভাগে 1 ভাগ) এবং ব্রোমিন ও আরোডিন উভয়েই উল্লেখযোগ্য মাত্রার বিয়োজিত হয়। থাকে (যথাক্রমে শতকরা 4 ভাগ ও শতকরা 20 ভাগ)।

নীতিগতভাবে এই বিয়োজন পূর্ব অনুচ্ছেদের উদাহরণগুলি হইতে কোনপ্রকারে পৃথক নহে এবং বিয়োজন মাত্রা (a) বাষ্প-ঘনত্ব হইতে (সমী: 48, পৃ: ৫৮) সহজেই পরিমাপ করা যায়। এবং, (a) হইতে  $K_p$ -এর মান সহজেই গণনা করা যায়। পূর্বের গ্রাফ তালিকা বানাইয়া ইহা খুব সহজেই দেখান যায় যে—

$$K_p = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{4a^2}{1-a^2} P \quad \dots \quad \dots \quad (14.12)$$

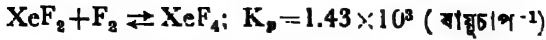
নিম্নে কয়েকটি বিয়োজন-ক্রমের মান তালিকাভুক্ত করা হইল।

বিক্রিয়া	তাপমাত্রা	বিয়োজন-ক্রমক $K_p$ (বাষ্প) *
$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$	600°K	$4.8 \times 10^{-16}$
"	1000°	$2.45 \times 10^{-7}$
"	1800°	$1.1 \times 10^{-1}$
$I_2 \rightleftharpoons 2I$	700°C	$1.75 \times 10^{-8}$
"	1001°C	$1.67 \times 10^{-2}$
$H_2 \rightleftharpoons 2H$	3000°K	$3.3 \times 10^{-4}$

\* যদিও বিয়োজন-ক্রমক  $K_p$ -এর কোন একক নাই (পৃষ্ঠা ৩০৩) তবুও অনেক বিজ্ঞানী ইহার একক ব্যবহার করেন যাহাতে ব্রুনিবার সুবিধা হয় যে  $K_p$  বিয়োজন কি সংযোজন কোন বিক্রিয়ার সহিত সম্পর্কিত।

(ঙ) জেনন-ফ্লোরিন সাম্যাবস্থা : ইদানীকালে জেনন মৌলের (নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহের অগ্রতম) কয়েকটি বিভিন্ন ফ্লোরাইড যৌগ আবিষ্কৃত হইয়াছে। জেনন ও ফ্লোরিনের মিশ্রণকে উত্তপ্ত করিলে তিনটি যৌগ উৎপন্ন হয়। 240°C তাপমাত্রার উহাদের গঠনবিক্রিয়ার সাম্য-ক্রমকের মান নিম্নে প্রদত্ত হইল :





উপরোক্ত তথ্যাদি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, উপাদানদ্বয়ের স্বাভাবিক অনুপাতের ক্ষেত্রে  $\text{XeF}_4$  উৎপন্ন হইবে এবং জেনন অথবা ফ্লোরিন অভিরিক্ত পরিমাণে থাকিলে যথাক্রমে  $\text{XeF}_2$  বা  $\text{XeF}_6$  গঠিত হইবে।

প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক : অ্যাকটিভিটি ভাগফল ও গাঢ়তা ভাগফল (True Thermodynamic Equilibrium Constant . Activity Quotient and Concentration Quotient) : ভব-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে আমরা এ পর্যন্ত কেবল গাঢ়তা বা চাপ ব্যবহার করিয়াছি, কিন্তু সঠিক বিচারে ইহা অসঙ্গত, তাপগতিবিজ্ঞানের বিচারে সঠিক পদ্ধতি হইল গাঢ়ত্বের পরিবর্তে অ্যাকটিভিটি (activity) এবং চাপের পরিবর্তে ফিউগাসিটি (fugacity) ব্যবহার। অ্যাকটিভিটি ও ফিউগাসিটি গুল্যদ্বারা ও ওয়াক্কেব সক্রিয় ভবেব (১০০ পৃষ্ঠা) আধুনিক রূপ।

সুতরাং  $A + B \rightleftharpoons C + D$  সমীকরণের ক্ষেত্রে আমরা পাই :—

$$K' = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \times a_B} \quad (a = \text{অ্যাকটিভিটি এবং } K' = \text{প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক})$$

অ্যাকটিভিটির সংজ্ঞা অনুসারে,  $a = \gamma C$  ( $\gamma$  হইল অ্যাকটিভিটি গুণাংক, ২১৪ পৃষ্ঠা); অতএব উপরোক্ত সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$K' = \frac{[C]\gamma_C \cdot [D]\gamma_D}{[A]\gamma_A \cdot [B]\gamma_B} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \cdot \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} = K_c \cdot Q_\gamma \quad (14.13)$$

সুতরাং, গাঢ়তা ভাগফল  $K_c$  (অর্থাৎ, গাঢ়তা ব্যবহার করিয়া প্রাপ্ত সাম্য-ধ্রুবক) ও অ্যাকটিভিটি গুণাংক ভাগফল  $Q_\gamma$ -এর গুণফল হইল প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবক। অ-ভিত্তিবিহীন পদার্থের লঘু দ্রবণ, অথবা সাধারণ চাপের ক্ষেত্রে অ্যাকটিভিটি গুণাংকের মান প্রায় একক (১) হইয়া থাকে, অর্থাৎ  $Q_\gamma \approx 1$ ; সুতরাং, প্রকৃত তাপগতীয় সাম্য-ধ্রুবকের পরিবর্তে  $K_p$  (অথবা  $K_c$ ) ব্যবহার করিলে বিশেষ ভুল হয় না।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর চাপের প্রভাব (Effect of Pressure on Chemical Equilibrium) : সাম্য-ধ্রুবকের উপর চাপের কোন প্রভাব নাট, কিন্তু যে সকল ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবক সমীকরণের মধ্যে চাপ-পদ বর্তমান, সেই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা চাপের উপর নির্ভরশীল। অর্থাৎ যে সকল ক্ষেত্রে  $\Delta n = 0$  (অর্থাৎ উভয় পার্শ্বের মোট গ্যাসীয় অণুসংখ্যা পরস্পর সমান) সেই সকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা চাপ-নিরপেক্ষ। হাইড্রোজেনিক আ্যাসিড গঠনের ক্ষেত্রে ( $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ ) বোডেনস্টাইন-কৃত বিভিন্ন পরীক্ষার ফলাফলের ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা হইতে উল্লিখিত তথ্যটির সত্যতা বুঝা যাইবে।

মোল চাপ (বায়ুচাপ) :—	0.5	1.0	1.5	2.0
উৎপন্ন HI এর মোট পরিমাণ :—	0.404	0.428	0.444	0.426

কিন্তু, যে-সকল বিক্রিয়ান্ন অণুসংখ্যার পরিবর্তন ঘটে ( $\Delta n \neq 0$ ), অর্থাৎ বিক্রিয়া-



কালে সিস্টেমের আয়তন পরিবর্তিত হয় (যেমন,  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ;  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ;  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$  ইত্যাদি), সেই সকল ক্ষেত্রে বাহ্যিক চাপ পরিবর্তন করিলে সিস্টেমের সাম্যাবস্থার অবস্থান পরিবর্তিত হয়। দেখা গিয়াছে যে, এই ধরনের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থান সেই দিকে বিচ্যুত হয় যে দিকে আয়তনের সংকোচন ঘটে, অর্থাৎ যে দিকে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায়; চাপ হ্রাস করিলে ইহার বিপরীত পরিবর্তন ঘটে। সুতরাং, স্থির তাপমাত্রায় বাহ্যিক চাপ বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পাইবে; এই তথ্য ভর-ক্রিয়া সমীকরণের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (14.10, 14.12, 14.22 নং সমীকরণ ইত্যাদি)। এই বিষয়ে আরও একটি উদাহরণ উল্লেখ করা যাইতে পারে : নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের বিক্রিয়ার অ্যামোনিয়ার উৎপাদন অধিক চাপে অধিক কার্যকরী হইয়া থাকে; কারণ অ্যামোনিয়া গঠনকালে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায়।  $500^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদি হইতে উপরোক্ত বস্তুব্যাটির সত্যতা স্পষ্ট বুঝা যায় :

যেট চাপ :—

1 10 50 100 300 600 বাতাস

অ্যামোনিয়াব শতকরা উৎপাদন :—

1 12 56 104 26.2 42.1

সাম্যাবস্থার উপর চাপের প্রভাব শিল্প-উৎপাদন পদ্ধতিতে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং এই বিষয়টি পরে পুনরায় বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর তাপমাত্রার প্রভাব (Effect of Temperature on Chemical Equilibrium) : সাম্য-ধ্রুবক,  $K$ , কেবল নির্দিষ্ট তাপমাত্রাতেই ধ্রুবক থাকে এবং তাপমাত্রা পরিবর্তিত করিলে  $K$ -র মানও পরিবর্তিত হয়। অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, তাপমাত্রার পরিবর্তন করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থানও পরিবর্তিত হয়; ইহার কারণ, তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে  $k_1$  ও  $k_2$  (14.1 নং সমীকরণ) উভয়েই পরিবর্তিত হয়, কিন্তু উভয়ের পরিবর্তনের মাত্রা অসমান; সুতরাং ( $K = k_1/k_2$ ) পরিবর্তিত হয়। তাপমাত্রার পরিবর্তনের ফলে সাম্য-ধ্রুবকের কিরূপ পরিবর্তন ঘটে, ভ্যান্ট হফ্ বিক্রিয়া আইসোকোরের সাহায্যে তাপগতির ভিত্তিতে তাহার মাত্রিক পরিমাপ করা যাইতে পারে (14.20 নং সমীকরণ, ৩৪০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

আন্বিক দৃষ্টিকোণ (qualitative viewpoint) হইতে বলা চলে যে : স্থির চাপ অবস্থায়, তাপমাত্রা বৃদ্ধির কালে তাপ-শোষক বিক্রিয়া অপেক্ষাকৃত অধিক মাত্রায় নিম্পন্ন হয়, এবং তাপমাত্রা হ্রাস করিলে তাপ-উৎসারী বিক্রিয়া অধিক কার্যকরী হইয়া থাকে।

যেহেতু অধিকাংশ বিয়োজন ক্রিয়াতেই তাপ শোষিত হইয়া থাকে, অতএব তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা সাধারণতঃ বৃদ্ধি পায়; ইহা বাস্তব

পরীক্ষালব্ধ ফলের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ। তাপমাত্রার প্রভাব সম্পর্কিত উল্লিখিত সূত্রটি কেবলমাত্র প্রকৃত সাম্যাবস্থাস্থিত সিস্টেমের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য; কোন উচ্চতর তাপমাত্রা, (ধরা যাক,  $300^{\circ}\text{C}$ ) অপেক্ষা সাধারণ তাপমাত্রায় ওজোন গ্যাসের (তাপ-শোষক পদার্থ) স্থানান্তর অধিক,—এই তথ্যের সহিত উল্লিখিত সূত্রের কোনরূপ অসামঞ্জস্য নাই, কারণ সাধারণ তাপমাত্রায় ওজোন গ্যাস প্রকৃত সাম্যাবস্থায় থাকে না।

অনেক ক্ষেত্রে তাপমাত্রার পরিবর্তনের ফলে সাম্য-ধ্রুবকের মান এত অধিক মাত্রায় পরিবর্তিত হয় যে, সাধারণ বিচারে অস্বাভাবিক কোন কোন ধরণের অণু উচ্চতর কোন তাপমাত্রায় (যথা, চুল্লীতে, অথবা সূর্য ও কোন কোন তারকামণ্ডলীতে) অধিক স্থায়ী হইয়া থাকে। উদাহরণস্বরূপ, উল্লেখ করা যায়,  $1000^{\circ}\text{K}$  হইতে  $3000^{\circ}\text{K}$  তাপমাত্রা পর্যায়ের ক্ষেত্রে  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  অপেক্ষা,  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$  অপেক্ষা,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$  অপেক্ষা, এবং  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$  অপেক্ষা অধিকতর স্থায়ী হইয়া থাকে। আরও অধিক তাপমাত্রায় অণুসমূহ পরমাণুতে বিয়োজিত হয় এবং তদপেক্ষাও অধিক তাপমাত্রায় পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বিচ্যুত হইয়া ধনাত্মক আয়ন সৃষ্টি হয় যাহাদের সম্মিলিত অবস্থাকে প্লাজমা অবস্থা (plasma state) বলে।

তাপমাত্রা ও চাপের প্রভাবের পারস্পরিক তুলনা (Comparison of the Effect of Temperature and Pressure) : তাপমাত্রা বা চাপ পরিবর্তন করিলে সাম্যাবস্থার অবস্থান পরিবর্তিত হয়, কিন্তু উভয় ক্ষেত্রে এইরূপ পরিবর্তনের মূল কারণ বিভিন্ন। তাপমাত্রার ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবকের মান পরিবর্তনের জন্যই এইরূপ ঘটে, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে সাম্য-ধ্রুবকের কোনরূপ পরিবর্তন হয় না; এই ক্ষেত্রে ভব-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণে আরতন বা চাপ-ঘটিত পদ্যের অন্তর্বিবেক ফলেই সাম্যাবস্থার অবস্থানের পরিবর্তন ঘটিয়া থাকে।

বিক্রিয়ালব্ধ কোন পদার্থ যুক্ত করিবার প্রভাব (Effect of Adding One of the Products of Reaction) :  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  সমীকরণটির বিষয়ে আলোচনা করা যাক। এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে  $K = \frac{[\text{C}] \times [\text{D}]}{[\text{A}] \times [\text{B}]}$ । ভব-ক্রিয়া

সূত্রের সমীকরণটির আকার হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে, সিস্টেমের কোন একটি উপাদান, ধরা যাক, C, যুক্ত করিলে লব অংশটির মান বৃদ্ধি পাইবে, এবং K-র মান স্থির অপরিবর্তিত রাখিতে হইলে হর অংশটির মানও তদনুসারে বৃদ্ধি পাইতে হইবে, অর্থাৎ সাম্যাবস্থার অবস্থান বাম পার্শ্বে বিচ্যুত হইবে। ইহা হইতে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত নই : সাম্যাবস্থাস্থিত কোন সিস্টেমে ঐ সিস্টেমের কোন একটি উপাদান যুক্ত করিলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হইবে যাহাতে ঐ উপাদানটি ব্যয়িত হইবার সম্ভাবনা থাকে, অর্থাৎ

সমীকরণের বাম পার্শ্বের কোন উপাদান যুক্ত করিলে সম্মুখ বিক্রিয়াটি বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং সমীকরণের দক্ষিণ পার্শ্বের কোন উপাদান সংযোগের ফলে বিপরীত বিক্রিয়াটির মাত্রা বৃদ্ধি পায়।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমের আরতন অপরিবর্তিত রাখিলে তবেই উল্লিখিত সূত্রটি প্রযোজ্য হইয়া থাকে। আরতন পরিবর্তনের সুযোগ থাকিলে (যথা, স্থির চাপ অবস্থায় কোন কোন গ্যাসীয় সিস্টেমের ক্ষেত্রে) কোন একটি উপাদান বাহির হইতে সিস্টেমে প্রবেশ করানোর ফলে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন উল্লিখিত সূত্রের সম্পূর্ণ বিপরীত দিকে ঘটাও সম্ভব।

**নিষ্ক্রিয় গ্যাস যুক্ত করিবার প্রভাব (Effect of Adding an Inert Gas) :** বিক্রিয়ার অংশগ্রহণকারী নহে, এমন কোন গ্যাস স্থির আরতনবিশিষ্ট সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে (ইহার ফাল চাপ অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে) সাম্য-ধ্রুবক ও সাম্যাবস্থার অবস্থান অবশ্যই অপরিবর্তিত থাকে ; কারণ, বিকারক ও বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থসমূহের আংশিক চাপের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। কিন্তু, নিষ্ক্রিয় গ্যাসটিকে যদি স্থির চাপ অবস্থায় সিস্টেমে প্রবেশ করানো হয় (ইহাব ফলে সিস্টেমের মোট আরতন অবশ্যই বৃদ্ধি পাইবে ও আংশিক চাপ হ্রাস পাইবে), তাহা হইলে যে সকল ক্ষেত্রে  $K_p$  চাপের উপর নির্ভরশীল সেইসকল ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান অবশ্যই পরিবর্তিত হইবে, যদিও  $K_p$ -র মানের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিবে না ; কারণ,  $K_p$  চাপ-পরিবর্তন নিরপেক্ষ। এই বিষয়টি অনুধাবন করা কিছুটা কঠিন মনে হইতে পারে ; কয়েকটি সহজ গণনাপদ্ধতি আলোচনা করিলে বিষয়টি অধিকতর স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে।

**ল্য শাতেলিয়ে'র উপপাত্ত (Le Chatelier's Theorem) :** চাপ অথবা তাপমাত্রার পরিবর্তন, অথবা কোন একটি পদার্থ যুক্ত করিবার প্রভাব সম্পর্কে উপরে যে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা বিজ্ঞানী ল্য শাতেলিয়ে কর্তৃক উদ্ভাবিত একটি সাধারণ সূত্র হইতেও পাওরা যাইতে পারে ; সূত্রটিকে নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা যায় : সাম্যাবস্থাস্থিত কোন সিস্টেমের উপর কোনরূপ বাহ্যিক পীড়ন সৃষ্টি করা হইলে (যেমন—চাপ, তাপমাত্রা বা গাঢ়ত্বের পরিবর্তন) সিস্টেমের সাম্যাবস্থা এমন দিকে পরিবর্তিত হইতে সচেষ্ট হইবে যাহাতে সিস্টেমটি প্রযুক্ত পীড়ন হইতে অন্ততঃ আংশিক অব্যাহতি পায়।

(i) তাপমাত্রার প্রভাব : বাহ্যিক তাপ সরবরাহ করিয়া কোন সিস্টেমের তাপমাত্রা বৃদ্ধি করা হইলে সিস্টেমটির সাম্যাবস্থা এমন দিকে পরিবর্তিত হইবে

যেদিকে বিচ্যুত হইলে সরবরাহকৃত অভিরিক্ত তাপের প্রভাব হইতে সিস্টেমটি অন্ততঃ আংশিকভাবে অব্যাহতি লাভ করিবে ; স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, ইহার জন্য সিস্টেমে এমন কিছু পরিবর্তন ঘটা প্রয়োজন যাহাতে তাপ শোষিত হইয়া থাকে। সুতরাং, যে বিক্রিয়াকালে তাপ শোষিত হয়, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে সেই বিক্রিয়াটি অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে। রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে এইরূপ ফলাফলের সত্যতা আমরা পূর্বেই প্রতিপন্ন করিয়াছি (৩১৪ পৃষ্ঠা)।

(ii) চাপের প্রভাবঃ কোন সিস্টেমের উপর চাপ প্রয়োগ করিলে, সিস্টেমটি এমন দিকে পরিবর্তিত হইতে চেষ্টা করিবে, যে দিকে অগ্রসর হইলে উহা অভিরিক্ত চাপের প্রভাব হইতে অন্ততঃ আংশিকভাবে মুক্ত হইতে পারে ; সুতরাং যেদিকের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মোল-সংখ্যা হ্রাস পায়, অর্থাৎ আয়তনের সংকোচন ঘটে, বিক্রিয়াটি সেই দিকে অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে। রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে এইরূপ ফলাফল পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (৩১৩ পৃষ্ঠা)।

(iii) কোন একটি উপাদান সংযোগের প্রভাবঃ স্থির আয়তন অবস্থায় বাহির হইতে কোন একটি উপাদান সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে এই উপাদানটির গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায় ; সুতরাং, স্বভাবতঃই সিস্টেমটির এমন দিকে পরিবর্তিত হইবার প্রবণতা দেখা দিবে যেদিকে অগ্রসর হইলে সংযুক্ত উপাদানটির গাঢ়ত্ব হ্রাস পাইবার সম্ভাবনা আছে, অর্থাৎ যে বিক্রিয়ার ফলে ঐ নির্দিষ্ট উপাদানটি ব্যয়িত হয় সেই বিক্রিয়াটি অধিক মাত্রায় নিষ্পন্ন হইবে (৩১৫ পৃষ্ঠা)। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, ল্যা শাতেলিয়ার-র উপপাদ্যটি পূর্ব-প্রতিপন্ন বিভিন্ন তথ্য ও ফলাফলের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ।

(iv) অত্যন্ত প্রবেশঃ ল্যা শাতেলিয়ার-র উপপাদ্যটি বিভিন্ন ধরনের ভৌত ও ভৌত-রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে সাধারণভাবে প্রয়োগ করা যাইতে পারে। কঠিন পদার্থ ও উহার সম্পৃক্ত দ্রবণের সাম্যাবস্থা, অর্থাৎ দ্রাব্যতার ক্ষেত্রে এই উপপাদ্যের প্রয়োগ পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে (৩১৭ পৃষ্ঠা)। বিদ্যুৎ ভৌত সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে ল্যা শাতেলিয়ার-র উপপাদ্য ত্রয়োমুখ উদাহরণ হিসাবে রবাবের স্থিতিস্থাপকতা সম্পর্কে নিয়ে আলোচনা করা হইল। অধিকাংশ কঠিন পদার্থকে বল প্রয়োগে প্রসারিত করিলে উহা হয় নীতল হইয়া পড়ে, নতুবা আসে কোনরূপ তাপীয় পরিবর্তন ঘটা না। কিন্তু রবাবেকে বল প্রয়োগে প্রসারিত করিলে উহা উত্তপ্ত হয় ; একটি রবাবের টুকরাকে প্রসারিত করিয়া সঙ্গে সঙ্গে আঙুল বা জিহ্বা দ্বারা স্পর্শ করিলেই ইহা বুঝা যাইতে পারে। ল্যা শাতেলিয়ার-র নীতিব ভিত্তিতে উল্লিখিত তথ্যটির ব্যাখ্যা অতি সহজ। রবাবের স্থিতিস্থাপক বল তাপমাত্রার সহিত বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। সুতরাং যে বলের প্রভাবে রবাব খণ্ডটির প্রসারণ ঘটিতেছে, রবাব খণ্ডটি উত্তপ্ত হইয়া সেই বলকে প্রতিরোধ করিতে চেষ্টা করে।

প্রকৃতি সংরক্ষণশীল এবং যে-কোন প্রকার পরিবর্তনের বিরোধী ; ল্যা শাতেলিয়ার-র উপপাদ্য এই প্রাকৃতিক সংরক্ষণশীলতা ধর্মের প্রকাশভঙ্গী মাত্র। যে-কোন সিস্টেমের উপর বাহির হইতে কোনরূপ

পরিবর্তন আরোপ করিলে প্রাকৃতিক বিধানে সিস্টেমটি আপনাই হইতেই এমনভাবে পরিবর্তিত হইয়া যাতে উহা আরোপিত পরিবর্তনের প্রভাব হইতে মুক্ত হইতে পারে। ব্যাপক দৃষ্টিকোণ হইতে বলা যায় সাধারণ ধরণেব হাছি হইতে D.D.T.—প্রতিরোধকারী হাছির উৎপত্তি, অথবা গ্রীষ্ম-প্রধান অঞ্চলের অধিবাসীদের গাছেরের অধিক তাপ-সহনশীলতা, অথবা জীব-বাসায়নিক ক্রমবিকাশ ওষুটি নিজেই ল্য শাভেলিখের উপপাদ্যের বাস্তব উদাহরণ। অবশ্য এই তথ্যের সাহায্যে মাত্রিক বিচার-বিশ্লেষণ শক্তন নহে বলিয়া ভৌত রসায়নে এই উদ্দেশ্যে তাপগতি বিজ্ঞানের সহায়ত লওয়া হয়।

শিল্প-ভিত্তিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ভৌত-রাসায়নিক নীতির প্রয়োগ (Application of Physico-chemical Principles to Technical Reactions) :

গতি ও সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক অবস্থার প্রভাব (সংক্ষিপ্ত সার)

	বিক্রিয়ার গতি	সাম্যাবস্থার অবস্থান
অনুঘটকের উপস্থিতি	গতি বৃদ্ধি পায়	অপরিবর্তিত থাকে
চাপ বৃদ্ধি করিলে	গতি বৃদ্ধি পায় (গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে)	(i) আয়তন-বৃদ্ধিযুক্ত বিক্রিয়া [ $\Delta n = (+)$ ] : ডানদিকে অর্থাৎ উৎপন্নকের দিকে হাইবে, (ii) আয়তন-হ্রাসযুক্ত বিক্রিয়া [ $\Delta n = (-)$ ] : বামদিকে অর্থাৎ বিকারকের দিকে হাইবে
চাপ হ্রাস করিলে	উপরের বিপরীত ঘটিবে	উপরের বিপরীত ঘটিবে। যেহেতু $K = Q \left( \frac{P}{Zn} \right)^{\Delta n}$ Eqn 14.15 যেখানে $Q = \frac{[nC]^c \times [nD]^d}{[nA]^a \times [nB]^b}$
তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে	বৃদ্ধি পায়	তাপশোষক বিক্রিয়া [ $\Delta H = (+)$ ] : ডানদিকে হাইবে তাপ-উৎসারী বিক্রিয়া [ $\Delta H = (-)$ ] : বামদিকে হাইবে
তাপমাত্রা হ্রাস করিলে	হ্রাস পায়	উপরের বিপরীত ঘটিবে যেহেতু $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$
বিকারক যোগ করিলে	সম্মুখ বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধি	ডানদিকে হাইবে
উৎপন্নক যোগ করিলে	বিপরীত বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধি	বামদিকে হাইবে

পূর্বে আলোচিত নীতিগুলি আমরা সহজ-সরলের জন্য ৩১৮ পৃষ্ঠার তালিকাভুক্ত করিলাম এবং কয়েকটি বিশেষ ক্ষেত্রে ইহাদের প্রয়োগ পরে আলোচিত হইবে।

(ক) অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ : অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের নিয়ন্ত্রিত বিক্রিয়াটি তাপ-উৎসারী বিক্রিয়া :



অতএব উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, নিম্ন তাপমাত্রার অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পাইবে। কিন্তু শিল্পভিত্তিক প্রয়োগে উৎপাদনের মাত্রাই একমাত্র বিচার্য বিষয় নহে, ঐ উৎপাদন-মাত্রার পৌঁছাইতে কত সময় লাগে তাহাও বিচার করা প্রয়োজন। অতি নিম্ন তাপমাত্রার উৎপাদন-মাত্রা খুব বেশী হইলেও বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থার উপনীত হইতে অতি দীর্ঘ সময় প্রয়োজন হয় ; ইহা শিল্পক্ষেত্রে নিতান্তই অসুবিধাজনক। সুতরাং, যে সর্বনিম্ন তাপমাত্রার বিক্রিয়ার গতিবেগ মোটামুটি যথেষ্ট, সেই তাপমাত্রার বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করিতে হইবে। অতএব, যে-কোন তাপ-উৎসারী শিল্পপদ্ধতির ক্ষেত্রে এমন একটি অপ্টিমাম বা সর্বানুকূল তাপমাত্রার (optimum temperature) অস্তিত্ব থাকে বাহা অপেক্ষা নিম্নতর তাপমাত্রার বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করা গতিবেগের বিচারে অলাভজনক, আবার বাহার উর্ধে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হেতু উৎপাদন-মাত্রা হ্রাস পাইয়া থাকে। যেহেতু অনুঘটক ব্যবহারে রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগের যথেষ্ট পরিবর্তন ঘটে, অথচ সাম্যাবস্থার অবস্থানের উপর উহা সম্পূর্ণ প্রভাবহীন, অতএব কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার যে অনুঘটক যত অধিক বিক্রিয়া-গতিবেগ সৃষ্টি করিতে সক্ষম তাহা তত অধিক কার্যকরী। সুতরাং, সর্বানুকূল তাপমাত্রার মান কোন অনুঘটক ব্যবহার করা হইতেছে তাহার উপর নির্ভরশীল ; উপরোক্ত বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে অনুঘটক হিসাবে আয়রন ও মলিবিডেনাম ব্যবহারে সর্বানুকূল তাপমাত্রার মান প্রায়  $550^\circ\text{C}$ ।

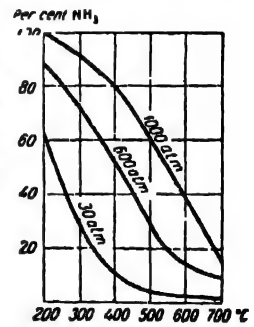


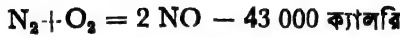
Fig. 82—অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব

এই বিক্রিয়াটিতে আয়তনের সংকোচন ঘটে  $[\Delta n = (-)]$ ; সুতরাং, সিস্টেমের উপর যত অধিক চাপ প্রয়োগ করা হইবে উৎপাদন-মাত্রা তত বৃদ্ধি পাইবে। এই কারণে শিল্পভিত্তিক হাবের পদ্ধতিতে (Haber Process) এই বিক্রিয়াটিকে সাধারণতঃ 200 বায়ুচাপে নিষ্পন্ন করা হয়, যদিও অনেক সময় আরও বেশী চাপ, প্রায় 1000 বায়ুচাপ পর্যন্ত, ব্যবহার করা হইয়াছে। নিয়ন্ত্রিত তালিকার ৩ 79 নং চিত্রে বিভিন্ন

চাপ ও তাপমাত্রার আ্যোমিয়ার শতকরা উৎপাদন-মাত্রা (সাম্যাবস্থায়) প্রদর্শিত হইয়াছে যাহা উপরের তথ্যের আভাসের সহিত সম্পূর্ণ সামঞ্জস্যপূর্ণ।

তাপমাত্রা °C	চাপ (বায়ুচাপ একক)			
	10	30	50	100
350	শতকরা 7.73 ভাগ	শতকরা 17.8 ভাগ	শতকরা 25.1 ভাগ	—
400	" 3.58 "	" 10.09 "	" 15.11 "	শতকরা 24.91 ভাগ
450	" 2.04 "	" 5.80 "	" 9.17 "	" 16.35 "
500	" 1.2 "	" 3.48 "	" 5.58 "	" 10.40 "

(খ) নাইট্রিক অক্সাইড সংশ্লেষণ : নাইট্রোজেনের জারণে প্রচুর তাপ শোষিত হয় :



অতএব, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে নাইট্রিক অক্সাইডের উৎপাদন বৃদ্ধি পায়, কিন্তু এই ক্ষেত্রে চাপ পরিবর্তনের ফলে উৎপাদন-মাত্রা কোনভাবে প্রভাবিত হয় না ( $\Delta n = 0$ )।

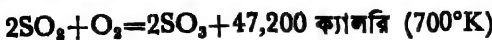
কেবল উচ্চ তাপমাত্রাই যথেষ্ট নহে, বিক্রিয়ালব্ধ গ্যাস-মিশ্রণকে উপযুক্তভাবে শীতল করিয়া বিধৃত সাম্যাবস্থায় (Frozen equilibrium) আনা প্রয়োজন,

তাপমাত্রা °C	শতকরা পরিমাণ NO-এব
1538	0.07
1604	0.42
1760	0.64
2307	2.05
2402	2.23
2907	5.0

কারণ, সাম্যাবস্থাস্থিত মিশ্রণকে যদি ধীরে ধীরে শীতল করা হয়, তাহা হইলে নিম্নতর তাপমাত্রায় উৎপাদন-মাত্রা অপেক্ষাকৃত কম হইবার দরুণ নাইট্রিক অক্সাইডের শতকরা পরিমাণ ক্রমশঃ হ্রাস পায়। এই কারণে অত্যন্ত গ্যাসীয় মিশ্রণটিকে 1500°C অপেক্ষা কোন নিম্নতর তাপমাত্রায় অতি দ্রুত সহসা শীতল করা হয়। এই নিম্নতর তাপ-

মাত্রায় নাইট্রিক অক্সাইডের বিয়োজনের হার এত স্বল্প যে মিশ্রণের উপাদানিক গঠনের বিশেষ কোন পরিবর্তন ঘটে না (কঠিনীভূত সাম্যাবস্থা, ৩০৪ পৃষ্ঠা)। নাইট্রিক অক্সাইড উৎপাদনের যে-কোন শিল্প পদ্ধতি, যথা বার্কল্যান্ড ও আইড পদ্ধতি (Birkland and Eyde Process) ইত্যাদি এই নীতির ভিত্তিতে পরিচালিত করা হয়। উপরের তালিকাটি হইতে তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে উৎপাদন বৃদ্ধি স্পষ্ট বুঝা যাইতে পারে।

(গ) সালফার ডাইঅক্সাইডের জারণ : সালফার ডাইঅক্সাইডের সালফার ট্রাইঅক্সাইডে রূপান্তর একটি অতি ভীষণ তাপ-উপহারী বিক্রিয়া :



সুতরাং, কোন উপযুক্ত অনুঘটক ব্যবহার করিয়া বিক্রিয়াটি যত কম তাপমাত্রায় নিম্পন্ন করা হইবে উৎপাদনের পরিমাণ ততই বৃদ্ধি পাইবে। প্লাটিনাম অথবা ভ্যানেন-ডিয়াম পেন্টাঅক্সাইডের সূক্ষ্ম চূর্ণ এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে সর্বোৎকৃষ্ট অনুঘটক ; সর্বানুকূল তাপমাত্রা হইল  $400^{\circ}-450^{\circ}\text{C}$  এবং উল্লিখিত অনুঘটকের উপস্থিতিতে এই তাপমাত্রায়  $\text{SO}_3$ -র উৎপাদন-মাত্রা শতকরা প্রায় 99 ভাগ। উল্লিখিত সমীকরণটি ( $\Delta H = -1$ ) হইতে মনে হয় যে, অধিক চাপে উৎপাদন-মাত্রা বৃদ্ধি পাইবার সম্ভাবনা আছে, কিন্তু সর্বানুকূল তাপমাত্রায় উপযুক্ত অনুঘটক ব্যবহারে রূপান্তর-প্রক্রিয়া এমনভাবেই প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় নিম্পন্ন হয় বলিয়া উৎপাদন-মাত্রা আর বৃদ্ধি করিবার বিশেষ কোন অবকাশ থাকে না এবং এই কারণে বিক্রিয়াটিকে সাধারণ চাপেই নিম্পন্ন করা হয়। উপরন্তু ইহাতে অবক্ষয় (corrosion) সমস্যা হইতে রেহাই পাওয়া যায়।

(৭) অত্যাণ্ড শিল্পভিত্তিক গ্যাসীয় বিক্রিয়া—যে-কোন গ্যাসীয় বিক্রিয়াকে শিল্পভিত্তিতে পরিচালনাকালে উল্লিখিত ভৌত-রাসায়নিক নীতিগুলি সম্পর্কে অবশ্যই যথোপযুক্ত বিচার-বিবেচনা করা হইয়া থাকে, যথা—ডেকন পদ্ধতি (Deacon's Process), অ্যামোনিয়ার জারণ, ইথিলীনের সহিত জল-সংযোজন, হাইড্রোজেন উৎপাদন (Bosch Process :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 9.76 \text{ kcal}$ ) মিথানল উৎপাদন, বিমানের জ্বালানী তৈল (আইসো-অক্টেন) উৎপাদন, ইত্যাদি।

(৪) হীরক-সংশ্লেষণ : বিক্রিয়াটি হইল—

$$\text{C(গ্র্যাফাইট)} = \text{C(হীরক)} - 0.45 \text{ K-ক্যালরি}$$

হীরকের গাঢ় যেহেতু গ্র্যাফাইট অধপক্ষ। বেশী এবং উপরোক্ত বিক্রিয়াটি যেহেতু তাপ-শোষক প্রকৃতির, সেহেতু, এই বিক্রিয়াটি অধিকমাত্রায় নিম্পন্ন হইবার পক্ষে অতি উচ্চ চাপ ও তাপমাত্রা আবশ্যিক হইয়া পড়ে। শিল্পক্ষেত্রে ব্যবহারের উপযোগী প্রায় এক টন পরিমাণ সিঙ্কেটিক হীরক কাটা, পেষণ, পালিশ করা, ইত্যাদি কার্যের জন্য  $2000^{\circ}\text{C}$  এবং 50,000 হইতে 100,000 বায়ুচাপ প্রয়োগে প্রতি বৎসর সংশ্লেষিত হইয়া থাকে।

উদাহরণ 5. 30 বায়ুচাপ ও  $350^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1:3 অনুপাতে নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের মিশ্রণে সাম্যাবস্থার শতকরা 17.8 ভাগ আয়তন অ্যামোনিয়া উৎপন্ন হয়। মিশ্রণের সাম্য-ক্রমিক গণনা কর।

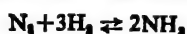
এই বিক্রিয়ার সমীকরণটিকে এইভাবে লেখা যাক :  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$

যেহেতু কোন গ্যাস মিশ্রণে যে কোন উপাদানের আংশিক চাপ উহার শতকরা আয়তন-ভাগের (সমী: 1:8) সমান, অতএব অ্যামোনিয়ার আংশিক চাপ  $0.178 \times 30$  বায়ুচাপ। সুতরাং, অপর গ্যাস দুইটির আংশিক চাপের যোগফল :  $(1 - 0.178) \times 30$  বায়ুচাপ। যেহেতু নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন 1:3 অনুপাতে আছে, অতএব স্পষ্টতঃই নাইট্রোজেনের আংশিক চাপ  $\frac{1}{2}(1 - 0.178) \times 30$  বায়ুচাপ এবং হাইড্রোজেনের  $\frac{3}{2}(1 - 0.178)$ । সুতরাং সাম্য-ক্রমিকের সমীকরণে আংশিক চাপের এই মানসমূহ বসাইলে আমরা পাই :



$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{(P_{N_2})^{\frac{1}{2}} \times (P_{H_2})^{\frac{3}{2}}} = \frac{0.178 \times 30}{(0.2055)^{\frac{1}{2}} \times (0.6165)^{\frac{3}{2}}} \times 30^2 = 0.02697$$

উদাহরণ 6. নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের সংযোগে অ্যামোনিয়া উপাদানের ক্ষেত্রে মোল-সংখ্যার ভিত্তিতে বিক্রিয়াটির সাধারণ সমীকরণ নির্ণয় কর। 100 বায়ুচাপে 3:1 অনুপাতে  $H_2$  ও  $N_2$ -র মিশ্রণে 0.5 মোল অ্যামোনিয়া উৎপন্ন হইলে  $K_p$ -র মান গণনা কর।



এহ সমীকরণের ভিত্তিতে সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে (14.22 নং সমীকরণ) —

$$K_p = \frac{n^2 NH_3}{n N_2 \times n^3 H_2} \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta n} \quad \dots \quad (14.14a)$$

উল্লিখিত সমীকরণে  $n$  হইল সাম্যাবস্থায়িত মিশ্রণে প্রতিটি উপাদানের মোল-সংখ্যা। বিভিন্ন উপাদানের  $n$ -এর মান, অর্থাৎ  $n N_2 = 0.75, n H_2 = 2.25, n NH_3 = 0.50, \sum n = 3.5, \Delta n = 2 - 3 - 1 = -2$  এবং  $P = 100$  বসাইলে আমরা পাই :

$$K_p = \frac{0.5^2}{0.75 \times 2.25^3} - \left( \frac{100}{3.5} \right)^{-2} = 0.0000377 = 3.77 \times 10^{-5}$$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  ধরণের সাধারণ সমীকরণের ক্ষেত্রে সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে,

$$K_p = \frac{n C^c \times n D^d}{n A^a \times n B^b} \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta n} \quad \dots \quad (14.14)$$

14.10 নং এবং 14.12 নং সমীকরণদুইটি এই সমীকরণটিবই বিশেষ রূপ মাত্র।

### রাসায়নিক সাম্যাবস্থার তাপগতীয় আলোচনা (Thermodynamics of Chemical Equilibria)

রাসায়নিক বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন ( $\Delta G$ ) : এই আলোচনার প্রারম্ভ হইল সমী: নং 10.35 যাহা সহজেই  $G$ -র সংজ্ঞা (10.18) হইতে প্রতিপাদন করা যায়।

$$\text{অর্থাৎ } dG = -SdT + VdP \quad \dots \quad (সমী: 10.35)$$

$$\therefore dG = VdP \quad (\text{স্থির তাপমাত্রায়, অর্থাৎ } dT=0) \quad \dots (সমী: 10.37)$$

1 মোল আদর্শ গ্যাসের ( $PV=RT$ ) উপর উহাকে প্রয়োগ করিলে এবং  $P_1$  ও  $P_2$  চাপের মধ্যে সমাকলিত করিলে পাওয়া যায় —

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP; \quad \therefore G_2 - G_1 = RT \ln P_2/P_1$$

গ্যাসের 1 বায়ুচাপ অবস্থাকে প্রমাণ অবস্থা ধরিলে, অর্থাৎ  $P_1=1, G_1=G^\circ$  এবং  $P_2=P$  বসাইলে, আমরা পাই —

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad \dots \quad (14.15)$$

এই সমীকরণটিতে  $P$  চাপে ও  $T$  তাপমাত্রায় 1 মোল আদর্শ গ্যাসের মুক্ত-শক্তির মান উহার প্রামাণ্য অবস্থার আনেক্ষিক পাওয়া যায়। এই সমীকরণটিকে আমাদের আলোচ্য প্রতিপাদনের বীজসূত্র বলিয়া মনে করা যায়।

ধরা যাক, বিক্রিয়াটি হইল,



এবং, আমরা  $a$  মোল  $A$  ( $p$  চাপে) ও  $b$  মোল  $B$ -কে ( $p_B$  চাপে) সম্পূর্ণরূপে  $c$  মোল  $C$  ( $p_C$  চাপে) ও  $d$  মোল  $D$ -তে ( $p_D$  চাপে) রূপান্তরিত করিতে চাই এবং এই বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন  $\Delta G$  গণনা করিতে চাই। যেহেতু,  $G$  একটি অবস্থাগত অপেক্ষক, সুতরাং,  $\Delta G$  অভিন্ন ও প্রারম্ভিক অবস্থার  $G$ -র মানের বিরোধগত নয়। অর্থাৎ,

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(\text{উৎপন্নক}) - G(\text{বিকারক}) \\ &= (cG_C + dG_D + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots)\end{aligned}$$

$$a \text{ মোল } A \text{ গ্যাসের মুক্তশক্তি} = aG_A = a(G^\circ_A + RT \ln p_A)$$

$$b \text{ মোল } B \text{ ,, ,, } = bG_B = b(G^\circ_B + RT \ln p_B)$$

$$c \text{ ,, } C \text{ ,, ,, } = cG_C = c(G^\circ_C + RT \ln p_C)$$

$$d \text{ ,, } D \text{ ,, ,, } = dG_D = d(G^\circ_D + RT \ln p_D)$$

$$\therefore \Delta G = (cG^\circ_C + dG^\circ_D - aG^\circ_A - bG^\circ_B) + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \quad \dots \dots \dots (14.16)$$

এই সমীকরণটির প্রযোজ্যতা অবাধ এবং ইহা হইতে যে কোন গ্যাসীয় রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিকারকগুলিকে যে-কোন  $p_A, B$  ইত্যাদি—চাপে লইয়া উৎপন্নকগুলিকে ইচ্ছামত যে কোন  $p_C, D$ , ইত্যাদি —চাপে উৎপন্ন করিলে স্থির তাপমাত্রায় মুক্তশক্তি পরিবর্তনের মান গণনা করা যায়।

ধরা যাক, আমরা একটি বদ্ধপাত্রের মধ্যে এই গ্যাসগুলি রাখিলাম এবং ইহার। পারস্পরিক বিক্রিয়ার দ্বারা একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হইল; ধরা যাক, সেই সাম্যাবস্থায়  $A, B, C$ , ও  $D$ -র আংশিক চাপের মান হইল  $P_A, P_B, P_C$  ও  $P_D$ । যদি আমরা এইসকল চাপে বিকারকগুলি লইয়া এবং এইসকল চাপে উৎপন্নকগুলি তৈয়ারী করিয়া বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন করিতাম, তাহা হইলে উপরের সমীকরণটি হইতে পাওয়া যাইত—

$$\Delta G (\text{সাম্যাবস্থা}) = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \right) \dots \dots (14.17)$$

এই স্থলে  $P$ -গুলি সাম্যাবস্থার চাপের মান সূচিত করে।

(দ্রষ্টব্য:  $P$ =সাম্যাবস্থা চাপ,  $p$  = ইচ্ছামত যে-কোন চাপ)। আমরা জানি,  $\Delta G (\text{সাম্যাবস্থা}) = 0$  (সমী, নং 10.21) এবং আমরা আরও জানি (সমী: নং 14.3) যে, বদ্ধনো-মধ্যস্থিত পদটি  $K_p$ -র সহিত সমান। সুতরাং আমরা পাই—

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

অথবা  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  (Van't Hoff's Reaction Isotherm) (14.18)

সুতরাং, প্রমাণিত হইল যে, সাম্য-ধ্রুবক ও প্রমাণ অবস্থার মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন, ইহাদের মধ্যে একটি সরল সম্পর্ক বর্তমান। ইহা লক্ষণীয় যে,  $\Delta G^\circ$  হইল এক বায়ুচাপে বিকারকগুলিকে লইয়া এক বায়ুচাপে উৎপন্নকগুলিকে ভৈরী করিবার মুক্ত-শক্তির মান। সমীঃ নং 14.16, 14.18 (সুতরাং 14.19)-কে ভৌত রসায়নে সর্বাপেক্ষা মৌলিক ও গুরুত্বপূর্ণ সমীকরণগুলির অন্যতম বলিয়া মনে করা হয় এবং ইহাদের কয়েকটি প্রয়োগ নিয়ে আলোচিত হইল।

(i)  $K_p$ -র ভাস্কিক গণনা: যেহেতু, বহু যৌগের  $G^\circ$ -র মান অগ্ণাত উৎস, অথবা—তাপীয় ও বর্ণালীগত তথ্য হইতে জানা যায় ও তালিকাগত করা হইয়াছে, সুতরাং, প্রমাণ মুক্ত-শক্তির এই তালিকা হইতে 14.18 সমীকরণের সাহায্যে  $\Delta G^\circ$  এবং ফলতঃ  $K_p$ -র মান কোনপ্রকার সাম্যাবস্থাগত পরীক্ষা না করিয়াই জানা যায়।

(ii) ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রতিপাদন: লক্ষণীয় যে, 14.18 নং সমীকরণে  $\Delta G^\circ$  একটি ধ্রুবক, কারণ  $\Delta G^\circ$  উৎপন্নক ও বিকারকের প্রমাণ অবস্থার মুক্ত-শক্তির অন্তরফল মাত্র; সুতরাং আমরা পাই—

$$K_p = \frac{P_C^\circ \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \text{ধ্রুবক (স্থির তাপমাত্রায়)}$$

ইহাই ভর-ক্রিয়া সূত্রের তাপগতীয় প্রতিপাদন।

(iii) ভ্যান্ট্‌ হফ্‌-এর সমতাপীন্দ্র বিক্রিয়া (Van't Hoff's Reaction Isotherm): 14.18 নং সমীঃ হইতে প্রাপ্ত  $\Delta G^\circ$ -র মানকে যদি 14.16-তে প্রতিস্থাপন করি, তাহা হইলে আমরা পাই—

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_C^\circ \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \quad \dots \quad (14.19)$$

যে-কোন বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তির মানের গণনা এই সমীকরণ দ্বারা করা যাইতে পারে। 14.18 ও 14.19-কে ভ্যান্ট্‌ হফ্‌-এর বিক্রিয়া-সমতাপীন্দ্র (reaction isotherm) বলা হয় এবং  $-\Delta G$ -কে বিক্রিয়ার সংযোগ-প্রবণতা (Affinity) বলা হয়।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, ' $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ ' বিক্রিয়াটির  $\Delta G^\circ = -54.65$  Kcal (25°C); ইহার অর্থ হইল, 25°C তাপমাত্রায় এক মোল হাইড্রোজেন ও অর্ধমোল অক্সিজেনকে (উত্তরেরই চাপ একক) একক চাপ অবস্থার অঙ্গীত বাষ্পে

রূপান্তরিত করিলে মুক্ত-শক্তি 54.65 কিলোক্যালরি পরিমাণ হ্রাস পায়, অর্থাৎ এই পরিমাণ কার্য পাওয়া যাইতে পারে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর তাপমাত্রার প্রভাব (Effect of Temperature on Chemical Equilibria): 14.18 নং সমীকরণটিকে স্থির চাপে T-এর আপেক্ষিকে অন্তরকলিত করিয়া অভঃপর T দ্বারা গুণ করিলে আমরা পাই :

$$-T \cdot \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = RT \ln K_p + RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P - RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

$$= -\Delta G + RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P \quad (14.18 \text{ নং সমীকরণের সাহায্যে})$$

উপরোক্ত সমীকরণটিকে গিব্‌স-হেল্মহোলৎজ সমীকরণ (10.30 নং সমীকরণ),

$$-\Delta G + \Delta H = -T \cdot \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \text{-এর সহিত তুলনা করিলে আমরা পাই :}$$

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \quad \dots \quad \dots \quad (14.20)$$

এই সমীকরণে  $K_p$  হইল সাম্যক্রমক ও  $\Delta H$  হইল শোষিত তাপ, অর্থাৎ স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপের ঋণাত্মক মান।

এই সমীকরণ, অথবা ইহার বিভিন্ন রূপকে ভ্যান্ট্‌ হফ্‌ বিক্রিয়া আইসোকোর (Van't Hoff's Reaction Isochore) বলা হয়, ইহা সাম্য-ক্রমকের তাপ-গুণাংকের সঙ্গিত বিক্রিয়া-তাপের সম্পর্ক প্রকাশ করে।  $\Delta H$ -কে তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ হিসাবে অনুমানের ভিত্তিতে উপরোক্ত সমীকরণটিকে সমাকলিত (integrated) করিলে আমরা পাই :

$$\log \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots \quad \dots \quad (14.21)$$

সুতরাং, দুইটি বিভিন্ন তাপমাত্রায় সাম্যক্রমকের মান জানা থাকিলে উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে স্থির চাপ অবস্থায় বিক্রিয়া-তাপ ( $-\Delta H$ ) গণনা করা যাইতে পারে। বিপরীতভাবে, বিক্রিয়া-তাপ এবং কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সাম্যক্রমকের মান জানা থাকিলে অপর যে-কোন তাপমাত্রায় সাম্যক্রমকের মান গণনা করা সম্ভব।

### প্রশ্নমালা

1. পরাবর্ত্য ও অন্তরাবর্ত্য বিক্রিয়া কাকে বলে? নিম্নোক্ত উক্তির সত্যতা যাচাই কর : “প্রকৃত বিচারে সকল বিক্রিয়াই পরাবর্ত্য প্রকৃতিবিশিষ্ট”।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গভীর-প্রকৃতির সপক্ষে কোন একটি পরীক্ষামূলক প্রমাণ আলোচনা কর। কোন সিস্টেম প্রকৃত সাম্যাবস্থার আছে কিনা তাহা কিরূপে নির্ধারণ করিবে? এক পাত্র-ভর্তি অ্যামোনিয়া গ্যাসকে “তাপীয় সাম্যাবস্থার আছে” এইরূপ বলা চলে কি?

2. ভর-ক্রিয়া সূত্রটি লিখ এবং নিম্নলিখিত গ্যাসীয় বিক্রিয়াসমূহের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করিলে ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণটি কি আকার প্রাপ্ত হয় তাহা নির্ধারণ কর :

- (i)  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  (v)  $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$  ;  $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$   
(ii)  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$  (vi)  $H_2O + D_2 \rightleftharpoons D_2O + H_2$   
(iii)  $2NOBr \rightleftharpoons 2NO + Br_2$  (vii)  $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$   
(iv)  $CH_4 + 2H_2S \rightleftharpoons CS_2 + 4H_2$  (viii)  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$

উপরোক্ত বিক্রিয়াসমূহের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধির ফলে সাম্যাবস্থার অবস্থানের কিরূপ পরিবর্তন ঘটবে তাহা আলোচনা কর। (i) স্থির আয়তনে ও (ii) স্থির চাপে কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস যুক্ত করিলে উৎপাদনের কিরূপ পরিবর্তন ঘটবে তাহাও আলোচনা কর।

3. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) গভীর সাম্যাবস্থা, (খ) ল্যা শ্যাভেলিয়ে-র নীতি, (গ) বিক্রিয়া আইসোকোর, (ঘ)  $K_p$  ও  $K_c$ -র পারস্পরিক সম্পর্ক।

4.  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  ধরণের কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে তাপমাত্রার কোন নির্দিষ্ট পরিবর্তনের ফলে সাম্যাবস্থার মান যদি 10 গুণ পরিবর্তিত হয়, তাহা হইলে প্রতিপন্ন কর যে, যথেষ্ট বলমাত্রার পরিবর্তনের ক্ষেত্রে উৎপাদন-মাত্রা  $\sqrt{10}$  গুণ পরিবর্তিত হইবে (অস্বাভাবিক পারিপার্শ্বিক অবস্থা পূর্বশেখা অভিন্ন)।

5. এক মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও এক মোল ইথাইল অ্যালকোহল পরস্পর মিশ্রিত করিলে উহাদের মাত্র  $2/3$  ভাগ পরিমাণ  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$  সমীকরণ অনুসারে এস্টারে পরিণত হয়। যদি প্রাথমিক অবস্থায় (i) 1 মোল অ্যালকোহল ও 2 মোল অ্যাসিড, (ii) 1 মোল অ্যাসিড ও 2 মোল অ্যালকোহল, (iii) 1 মোল অ্যাসিড, 1 মোল অ্যালকোহল ও 1 মোল জল লইয়া বিক্রিয়া আরম্ভ করা হয়, তাহা হইলে সাম্যাবস্থার প্রতিটি ক্ষেত্রে কত পরিমাণ এস্টার উৎপন্ন হইবে তাহা গণনা কর।

[ (i) ও (ii) 0.846 ; (iii) 0.5421 ]

6. (i) 10 গ্রাম অ্যাসেটিক অ্যাসিড, অথবা (ii) 10 গ্রাম ইথাইল অ্যালকোহল যুক্ত করিলে উপরোক্ত সাম্যাবস্থার কিরূপ পরিবর্তন ঘটবে?

[ (i) 0.716 ; (ii) 0.729 ]

7.  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রমাণ কর যে,

$$K_p = \frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \left( \frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} \dots \dots \dots (14.22)$$

এই সমীকরণে,  $n$  হইল সাম্যাবস্থার মোল-সংখ্যা,  $P$ =চাপ,  $\Sigma n$ =সাম্যাবস্থার সিস্টেমের মোট মোলসংখ্যা, এবং  $\Delta n = c + d - a - b$ । মোট চাপ  $P$  জানা

থাকিলে  $K_p$  র মান গণনা করিতে এই সমীকরণটির প্রয়োগ সর্বাধিক কার্যকরী (৩২২ পৃষ্ঠার ৬ নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

৪. আয়োডিনকে উত্তপ্ত করিলে উহা আংশিকভাবে পরমাণুতে বিয়োজিত হয়। ধরা যাক, আয়োডিন পরমাণু (I) ও আয়োডিন অণু ( $I_2$ )-বিশিষ্ট একটি সিস্টেমের উপর এমন বাহ্যিক চাপ প্রযুক্ত করা হইল যাহাতে আয়োডিন অণুর আংশিক চাপের নূতন মান প্রাথমিক মানের দ্বিগুণ হয়। বিয়োজন-মাত্রা ও আয়োডিন পরমাণুর (I) গাঢ়ত্ব কি অনুপাতে পরিবর্তিত হইবে?

$$[a_1 : a_2 = \sqrt{2} - 0.41 a_1 ; P_2 : P_1 (I\text{-এর ক্ষেত্রে}) = \sqrt{2}]$$

৯. স্থির তাপমাত্রায় চাপ প্রয়োগে সঙ্কুচিত করা হইলে নাইট্রোজেন ডাই-অক্সাইডের বিয়োজন-মাত্রা কেন হ্রাস পায়, তাহা ল্য শ্যাটেলিয়ার-এর উপপাদ্যের ভিত্তিতে ব্যাখ্যা কর।

১০. একটি লবণকে উহার প্রায় সম্পূর্ণ দ্রবণে দ্রবীভূত করার সময় মোট আয়তন বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। সম্পূর্ণ দ্রবণটির উপর চাপ প্রয়োগ করিলে লবণটির দ্রাব্যতার কিরূপ পরিবর্তন হইবে?

১১. সাধারণ লবণের দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধির কালে অতি স্বল্প মাত্রায় বৃদ্ধি পায়। ইহা হইতে লবণটির দ্রবণ-তাপ সম্পর্কে কি বুঝা যায়?

১২.  $497^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ও 261.4 মি. মি. পারদ চাপে  $\text{N}_2\text{O}_4$  শতকরা 63 ভাগ মাত্রায়  $\text{NO}_2$ -তে বিয়োজিত হয়। ঐ একই তাপমাত্রায় 93.8 মি. মি. চাপে বিয়োজন-মাত্রা কত হইবে? [80.4%]

১৩.  $250^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ও স্বাভাবিক বায়ুচাপে ফসফরাস পেন্টাক্সাইড শতকরা 80 ভাগ মাত্রায় বিয়োজিত হয়। উহার বিয়োজন ধ্রুবক গণনা কর। [1.78]

১৪.  $182^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় ও স্বাভাবিক বায়ুচাপে 1 গ্রাম  $\text{PCl}_5$  কেলাস বাষ্পীভূত করিলে সাম্যাবস্থায় বায়ুর আপেক্ষিক ঐ বাষ্পের ঘনত্ব হইল 5.08।  $K_p$  ও  $K_c$ -র মান গণনা কর (বায়ু  $\text{H}_2$  অপেক্ষা 14.4 গুণ বেশী ভারী)।

$$[a=42.3\% ; K_c=0.0058 ; K_p=0.218]$$

[আভাস :  $a=(D_0-D)/D$  সমীকরণ হইতে  $a$  গণনা কর; অতঃপর  $K_p = a^2P/(1-a^2)$  সমীকরণের সাহায্যে  $K_p$  গণনা কর এবং  $K_p=K_c \cdot RT$  সমীকরণ হইতে  $K_c$ -র মান নির্ণয় কর]

১৫. স্বাভাবিক বায়ুচাপে 2 : 1 মোল অনুপাতে  $\text{SO}_2$  ও  $\text{O}_2$ -এর মিশ্রণকে কোন অনুঘটকের উপর দিয়া এমন হারে প্রবাহিত করা হইল যাহা সাম্যাবস্থা সৃষ্টির পক্ষে যথেষ্ট। নির্গত গ্যাসকে সহসা শীতল করিয়া রাসায়নিক বিশ্লেষণের পর দেখা গেল যে, উহাতে শতকরা 87 আয়তন-ভাগ  $\text{SO}_3$  আছে।  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  বিক্রিয়াটির  $K_p$  ও  $K_c$  গণনা কর। [ $K_p=48.2$ ;  $K_c=524.7$ ]

১৬. 225 সি. সি. আয়তনবিশিষ্ট একটি কোয়ার্টজ পাত্রে 0.127 গ্রাম

আয়োডিনকে  $1000^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিলে সিস্টেমের মোট চাপ হয় 200 মি. মি.।  $\text{I}_2$  অণুর বিয়োজন-ক্রমক ও আংশিক চাপ গণনা কর।

[ (ক) 0.01901 ; (খ) 0.201 বায়ুচাপ ]

17. আয়োডিন পরমাণুর আংশিক চাপ 0.01 বায়ুচাপ হইলে  $K_p$ -র উপরোক্ত মানের ভিত্তিতে সিস্টেমের মোট চাপ গণনা কর। [ 0.015 বায়ুচাপ ]

18.  $700^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 0.0755 গ্রাম সেলেনিয়াম ( $\text{Se}=79.23$ ) বাষ্পের 114.2 সি. সি. আয়তনের চাপ হইল 185 মি. মি.। সাম্যাবস্থায় সেলেনিয়াম  $\text{Se}_6 \rightleftharpoons 3\text{Se}_2$  বিক্রিয়া অনুযায়ী বিয়োজিত অবস্থায় আছে।  $\alpha$ ,  $K_p$  ও  $K_c$  গণনা কর। [  $\alpha=0.597$  ;  $K_p=0.1745$  ;  $K_c=0.2735 \times 10^{-5}$  ]

[ আভাস :  $D=PM/RT$  ( 2.4 নং সমীকরণ ) হইতে আপাত ঘনত্ব ( $D$ ) গণনা কর এবং অতঃপর  $\alpha(n-1)=(D_0-D)/D$  সমীকরণে  $n=3$  বসাইয়া  $\alpha$ -এর মান নির্ণয় কর ]

19. P চাপে অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-মাত্রা  $\alpha$  হইলে প্রমাণ কর যে,  $\alpha^3=1/(1+1.30P/K_p)$ ।

[ আভাস : 14.22 নং সমীকরণটি ( পৃ: ৩২৬ ) প্রয়োগ কর। ]

20.  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় কোন তাপ-শোষক বিক্রিয়ার স্থির আয়তনে বিক্রিয়া-তাপ অপেক্ষা স্থির চাপে বিক্রিয়া-তাপ 1190 ক্যালরি বেশী। এই বিক্রিয়ার  $K_p/K_c$  অনুপাতের মান গণনা কর।

[  $(RT)^2=(0.082 \times 298)^2$  লিটার-বায়ুচাপ একক ]

21.  $1065^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $2\text{H}_2\text{S}=2\text{H}_2+\text{S}_2$  বিক্রিয়ার  $K_p=0.0118$  এবং বিয়োজন-তাপ  $=-42,400$  ক্যালরি।  $1132^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সাম্যক্রমকের মান গণনা কর। [ 0.0251 ]

22.  $350^{\circ}\text{C}$  ও  $400^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $3\text{H}_2+\text{N}_2=2\text{NH}_3$  বিক্রিয়ার সাম্য-ক্রমকের ( $K_p$ ) মান যথাক্রমে 0.0266 ও 0.0129। গ্যাসীয় অ্যামোনিয়ার গঠন-তাপ গণনা কর। [ 12,140 ক্যালরি ]

23. 1 লিটার আয়তনের একটি পাত্রে 20 গ্রাম হাইড্রোপ্যারোডিক অ্যাসিডকে  $327^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করা হইল।  $327^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় গাঢ়তাকে মোল/লিটার এককে প্রকাশ করিলে  $2\text{HI}=\text{H}_2+\text{I}_2$  বিক্রিয়ার সাম্যক্রমকের মান পাওয়া যায় 0.0559। সাম্যাবস্থায় মিশ্রণে  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  ও  $\text{HI}$ -এর শতকরা আয়তন-ভাগ গণনা কর। [  $\text{HI}=67.9\%$  ;  $\text{H}_2=\text{I}_2=16.05\%$  ]

[ আভাস : 14.9 ও 11.11 নং সমীকরণসমূহ ব্যবহার কর ]

24. প্রমাণ কর যে, গাঢ়ত্বের একক মানকে আদর্শ অবস্থা হিসাবে ধরিলে 14.18 নং সমীকরণটি নিম্নলিখিত রূপ প্রাপ্ত হয় :  $(\Delta G^{\circ})_0=RT \ln K_c$ । এই ক্ষেত্রে 14.20 নং সমীকরণটির আকার কি হইবে ?

25. প্রমাণ কর (i)  $K_p=K_c(RT)^{\Delta n}$  ; (ii)  $K_p=K_X P^{\Delta n}$  (  $X$ =মোল-ভগ্নাংশ )।

## পঞ্চদশ অধ্যায়

### অ-সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা

( Heterogeneous Equilibrium )

সাধারণ আলোচনা ( General ) : ভৌত জগতের যে-কোন অংশকে কোন প্রকৃত বা কাল্পনিক সীমারেখা দ্বারা গণ্যবদ্ধ করিলে উহাকে সিস্টেম ( system ) বলা হয়। এইরূপ যে-কোন সিস্টেমের কোন নির্দিষ্ট অংশ—যাহা স্বয়ং সমসত্ত্ব ও যাহার উপাদানগত গঠন সর্বত্র সমান—যদি অন্ত্যায় অংশ হইতে ভৌত বিচারে স্পষ্টতঃ পৃথক হয় ও যান্ত্রিক পদ্ধতিতে যদি উহাকে পৃথক করা সম্ভব হয়, তাহা হইলে উহাকে বলা হয় দশা ( phase )। যে সিস্টেমে একাধিক দশা থাকে তাহাকে অ-সমসত্ত্ব সিস্টেম বলা হয় ; যথা, কোন পায়ে কিছু পরিমাণ জল ও জলীয় বাষ্প লওয়া হইলে এই সিস্টেমটিকে অ-সমসত্ত্ব বলা যাইতে পারে, কারণ ইহাতে দুইটি দশা আছে—একটি তরল দশা (জল) ও একটি গ্যাসীয় দশা (জলীয় বাষ্প)। ক্যালসিয়াম কার্বনেটকে উত্তপ্ত করিলে যে সিস্টেম পাওয়া যায় তাহাও অ-সমসত্ত্ব, এবং ইহাতে তিনটি দশা আছে—দুইটি কঠিন দশা (  $\text{CaCO}_3$  ও  $\text{CaO}$  ) ও একটি গ্যাসীয় দশা (  $\text{CO}_2$  )।

ভর-ক্রিয়া সূত্র ও অ-সমসত্ত্ব সিস্টেম ( Law of Mass Action and Heterogeneous System ) : অ-সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা, বিশেষতঃ যে-সকল সিস্টেমে এক বা একাধিক দশা থাকে, তাহার ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগে প্রথমেই যে অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয় তাহা হইল কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে সক্রিয় ভরের অর্থ কি, তাহা স্থির করা। এই অসুবিধা সহজেই দূর করা যাইতে পারে, যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে কোন কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর সর্বদা ধ্রুবক থাকে এবং উহা কঠিন পদার্থটির পরিমাণের উপর নির্ভর করে না। যে-কোন কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরের মান একক ধরিয়া লওয়াই প্রচলিত রীতি, অর্থাৎ

$$[ \text{কঠিন} ] = P \text{ কঠিন} = 1 \text{ (সকল তাপমাত্রায়) } \dots \dots (15.1)$$

এই নীতিটি অসমসত্ত্ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ-পদ্ধতির মূল ভিত্তি। এই নীতির তত্ত্বীয় ভিত্তি হইল এই যে, তরলের ত্যায় কঠিনেরও বাষ্পচাপ আছে এবং এই বাষ্পচাপ যে কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় স্থির থাকে, বস্তুর পরিমাণের উপর নির্ভর করে না।

ক্যালসিয়াম কার্বনেট-এর বিশ্লেষণ ( Dissociation of Calcium carbonate ) : ক্যালসিয়াম কার্বনেটকে কোন আবদ্ধ পায়ে উত্তপ্ত করিলে উহা



ক্যালসিয়াম অক্সাইড (কঠিন) ও কার্বন ডাইঅক্সাইডে (গ্যাস) আংশিকভাবে বিয়োজিত হয় এবং সিস্টেমটি অবশেষে সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় :



এই সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে, দুইটি কঠিন ও একটি গ্যাসীয়, এবং প্রথা অনুসারে মনে করা বাইতে পারে যে, কঠিন দশাগুলির সক্রিয় ভর বা আংশিক চাপ ধ্রুবক এবং উহাদের মান একক (1)। সুতরাং, ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

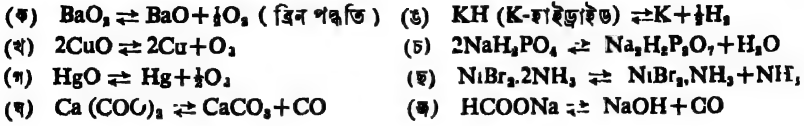
$$K = \frac{P_{\text{CaO}} \times P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \text{ অর্থাৎ } P_{\text{CO}_2} = K \frac{P_{\text{CaCO}_3}(s)}{P_{\text{CaO}}(s)} = K \dots \dots (15.2)$$

অর্থাৎ, নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ সর্বদা ধ্রুবক থাকে এবং উহার মান সিস্টেমে উপস্থিত ক্যালসিয়াম কার্বনেট-এর পরিমাণ-নিরপেক্ষ। কার্বন ডাইঅক্সাইডের এইরূপ সাম্যচাপের সহিত তরলের বাষ্পচাপের সাদৃশ্য হেতু উহাকে ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-চাপ (dissociation pressure) বলা হয় এবং যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় উহার মান সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে। কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সিস্টেমটি উহার নির্দিষ্ট বিয়োজন-চাপ প্রাপ্ত হইবার পর কোনভাবেই, এমন কি বাহির হইতে সিস্টেমে চূণ (CaO), CaCO<sub>3</sub>, বা কার্বন ডাইঅক্সাইড (CO<sub>2</sub>) প্রবেশ করাইরাও, উহার চাপ আর কিছুমাত্রও পরিবর্তিত করা যায় না। সিস্টেমে CaCO<sub>3</sub> যুক্ত করিলে উহা অপরিবর্তিত অবস্থায় পড়িয়া থাকিবে এবং CO<sub>2</sub> প্রবেশ করাইলে উহা সিস্টেমের অপরিবর্তিত চূণের সহিত বিক্রিয়া করিতে থাকিবে স্বতন্ত্র ন। সিস্টেমের চাপ পুনরায় উহার পূর্বের বিয়োজন চাপে হ্রাস পায়। এই কারণেই চূণ-ভাটিতে নির্গত CO<sub>2</sub> গ্যাসকে ক্রমাগত নিরবচ্ছিন্নভাবে অপসারিত করা হয় যাহাতে কার্বন ডাইঅক্সাইডের চাপ বিয়োজন-চাপ অপেক্ষা সর্বদাই যথেষ্ট কম থাকে। বিভিন্ন তাপমাত্রায় ক্যালসিয়াম কার্বনেট-এর বিয়োজন-চাপের মান নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

তাপমাত্রা, °C	বিয়োজন-চাপ, মি. মি.	তাপমাত্রা, °C	বিয়োজন-চাপ, মি. মি.
500	0.073	850	324
600	1.84	900	793
700	22.2	950	1577
750	63.2	1000	2942
800	167.0	1200	21797

যে-সকল কঠিন পদার্থ একাধিক পদার্থে পরাবর্ত্যভাবে বিয়োজিত হয় এবং

উৎপন্ন পদার্থসমূহের মধ্যে যাত্রা একটি পদার্থ যদি গ্যাসীয় অবস্থায় থাকে, [ অর্থাৎ (কঠিন)<sub>১</sub> ⇌ (কঠিন)<sub>২</sub> + গ্যাস ], তাহা হইলে সেই সকল ক্ষেত্রেও উপরোক্ত ধরণের ফলাফল প্রযোজ্য হইয়া থাকে। নিম্নে এই প্রকার বিক্রিয়ার আরও কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হইল :



তাপমাত্রার সহিত বিয়োজন-চাপের পরিবর্তন (Variation of Dissociation Pressure with Temperature): বিয়োজন-চাপ,  $P$ , সাম্য-ধ্রুবক,  $K_p$ -র সমান; যেহেতু তাপমাত্রার সহিত  $K_p$ -র পরিবর্তন 14.21 নং সমীকরণে প্রকাশিত, অতএব উক্ত সমীকরণে  $K_p$ -র পরিবর্তে  $P$  লিখিলে আমরা পাই :

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{ধ্রুবক} \quad \dots \quad \dots \quad (15.3)$$

অর্থাৎ, বিয়োজন-চাপের লগারিদম মানকে  $1/T$ -এর সহিত বিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (slope) মান হইবে  $-\Delta H/2.303R$  ( $-\Delta H$ =বিয়োজন-তাপ)। সুতরাং, উপরোক্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-তাপ,  $-\Delta H$ , গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 1. উপ.বাক্ত তালিকার ভিত্তিতে  $500^\circ C$  হইতে  $600^\circ C$  তাপমাত্রা বিন্দুতির কক্ষ ক্যালসিয়াম কার্বনেটেব বিয়োজন-তাপ গণনা কর।

15.3 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\log (P_2/P_1) = \frac{\Delta H}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots \quad \dots \quad (15.4)$$

তালিকা হইতে  $P_1$  ও  $P_2$ -ব মান বসাইয়া আমরা পাই :—

$$\log (1.84/0.073) = [\Delta H/(2.303 \times 2)] \times [(600-500)/(773 \times 873)]$$

অর্থাৎ,  $\Delta H = +44.100$  ক্যালরি।

সুতরাং, ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-তাপ হইল  $-44,100$  ক্যালরি।

অ্যামোনিয়াম হাইড্রোসাল্ফাইডের বিয়োজন (Dissociation of Ammonium Hydrosulphide): কঠিন অ্যামোনিয়াম হাইড্রোসাল্ফাইডকে উত্তপ্ত করিলে উহা দুইটি গ্যাসীয় পদার্থ, অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন সাল্ফাইডে বিয়োজিত হয় :  $(NH_4)HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ । ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ

করিলে আমরা পাই :  $\frac{P_{NH_3} \times P_{H_2S}}{P_{(NH_4)HS}} = K$ ; কিন্তু প্রচলিত রীতি অনুযায়ী,

$P_{(NH_4)HS}$  (কঠিন) = ধ্রুবক = 1; সুতরাং,

$$P_{NH_3} \times P_{H_2S} = K \quad \dots \quad \dots \quad (15.5)$$

অর্থাৎ, গ্যাস-মিশ্রণে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন সালফাইডের আংশিক চাপের গুণফল নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে ; এই সিদ্ধান্তের সভ্যতা বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত করা হইয়াছে। সোডিয়াম বাইকার্বনেট-এর তাপীয় বিয়োজনের ক্ষেত্রেও 15.5 নং সমীকরণের অনুরূপ ধরণের সমীকরণ পাওয়া যায়।

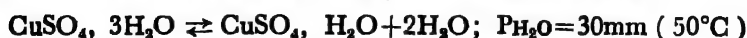
**সোদক লবণের বিয়োজন (Dissociation of Salt Hydrates) :** চাপ-পরিমাপক যন্ত্রের সহিত সংযুক্ত একটি ডেসিকেটরে (desiccator) কিছু পরিমাণ তুঁতে ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) রাখিলে লক্ষ্য করা যায় যে, তাপমাত্রার কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটাইলে চাপ-পরিমাপক যন্ত্রটি সর্বদা স্থির চাপ নির্দেশ করে। ইহার কারণ, ইহা একটি  $[(\text{কঠিন})_1 \rightleftharpoons (\text{কঠিন})_2 + \text{গ্যাস}]$ -শ্রেণীর সিস্টেম। সুতরাং ভর-ক্রিয়া সূত্র অনুসারে (সমী: 15.2) এই সিস্টেমের চাপ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ধ্রুবক হইতেই হইবে।

$$\frac{P^3 \text{H}_2\text{O} \times P \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{P \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = K \quad \text{অর্থাৎ, } P \text{H}_2\text{O} = \text{ধ্রুবক} \quad \dots \quad (15.6)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য : ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, জলীয় বাষ্পে এই স্থির চাপ  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  অথবা  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  কোনটির জন্যই নহে, বস্তুতঃ ইহা সামগ্রিকভাবে সিস্টেমটির একটি নিজস্ব ধর্ম ; সিস্টেমটিতে ভিন্নটি দশা আছে :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ও জলীয় বাষ্প।



50°C-তাপমাত্রায় পঞ্চসোদক (pentahydrate) —ত্রিসোদক (trihydrate) সিস্টেমের 47 মি.মি. বাষ্পচাপে সিস্টেম হইতে ক্রমশঃ জল নির্গত হইতে থাকিলেও সিস্টেমের চাপ 47 মি. মি. মানে স্থির থাকে যতক্ষণ না লবণটি সম্পূর্ণভাবে ত্রি-সোদকে পরিণত হয়, এবং তখন সিস্টেমের চাপ সহসা 30 মি. মি. মানে হ্রাস পায়। ইহার কারণ, কপার সালফেট পুরাপুরি ত্রি-সোদকে পরিণত হইলে উল্লিখিত সাম্যাবস্থাটির আর কোনরূপ তাৎপর্য থাকে না এবং তখন নিয়ন্ত্রিত সমীকরণ অনুযায়ী একটি নূতন সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হয় :



পূর্বের দ্বারা এই ক্ষেত্রেও ত্রি-সোদকটি পুরাপুরি এক-সোদকে (monohydrate) রূপান্তরিত না হওয়া পর্যন্ত জলীয় বাষ্পচাপ 30 মি.মি. মানে স্থির থাকে ; রূপান্তর-ক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়া মাত্র অপর একটি নূতন সাম্যাবস্থা ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) প্রতিষ্ঠিত হওয়ার দরুন চাপ সহসা 4.5 মি.মি. মানে হ্রাস পায় এবং সিস্টেমে যতক্ষণ জলীয় বাষ্প উপস্থিত থাকে ততক্ষণ চাপ এই

মানে স্থির থাকে। উপরোক্ত ফলাফল ৪২ নং চিত্রে চাপ বনাম গঠন লেখ-চিত্রের সাহায্যে প্রকাশ করা হইয়াছে; বিশেষ-ভাবে দ্রষ্টব্য এই যে, সিস্টেমের কঠিন দশাটির উপাদানগত গঠন সাম্যাবস্থার অংশগ্রহণকারী কোন একটি গঠনের সহিত অভিন্ন হওয়া। মাত্র সিস্টেমের চাপ সহসা হ্রাস পায়, কিন্তু এতদ্ব্যতীত চাপ সর্বদা গঠন-অক্ষের সমান্তরাল থাকে। লক্ষণীয় যে, এই সিস্টেমে চাপের সর্বোচ্চ মান হইল (Fig. ৪২ এ দেখান হয় নাই) এই তাপমাত্রার সম্পৃক্ত দ্রবণের বাষ্পচাপ।

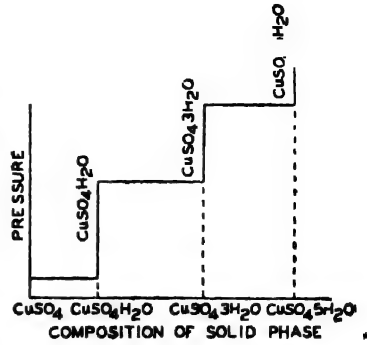


Fig. ৪২—নীল ভিট্রিয়লের (তৃ°তে) নির্জলীকরণ রেখা (50°C)

উদ্ভাগ ও উদ্গ্রহণ (Efflorescence and Deliquescence): উপরোক্ত তথ্যাদির ভিত্তিতে উদ্ভাগ ও উদ্গ্রহণ ক্রিয়াব কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। আমলা জানি, চুইটি সোদকের মিশ্রণের বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট। সুতরাং বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পের চাপ যদি এই মান অপেক্ষা অধিক হয়, তাহা হইলে নিম্নতর সোদকটি সম্পূর্ণভাবে উচ্চতর সোদকে পরিণত হইবে এবং এই ক্ষেত্রে উচ্চতর লবণটি স্থায়ী হইবে। কিন্তু বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পচাপ যদি এই মান অপেক্ষা কম হয়, তাহা হইলে লবণটি ক্রমশঃ কেলাস-জল ত্যাগ করিয়া নিম্নতর সোদকে রূপান্তরিত হইবে। কোন কোন সোদক লবণকে বায়ুতে উন্মুক্ত রাখিয়া দিলে উহাদেব কেলাস-জল ত্যাগেণ এই ঘটনাকে উদ্ভাগ (efflorescence) বলা হয়।

কোন কোন লবণ বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্প শোষণ করিয়া এই শোষিত জলে দ্রবীভূত হয়। এই ঘটনাকে উদ্গ্রহণ (deliquescence) বলা হয়। বায়ুমণ্ডলের জলীয় বাষ্পচাপ কোন কঠিন পদার্থের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা অধিক হইলে ঐ পদার্থটির উদ্গ্রাহী ধর্ম পরিলক্ষিত হয়। বায়ুমণ্ডলে উপস্থিত জলীয় বাষ্পের গড় চাপ সাধারণতঃ 15 মি. মি. অপেক্ষা কম হয় না, কিন্তু  $\text{CaCl}_2$ -এব সম্পৃক্ত দ্রবণের বাষ্পচাপ মাত্র 7.5 মি. মি.; এই কাবন্ধে এই লবণটি উদ্গ্রাহী প্রকৃতি বিশিষ্ট। আবার, কোন কোন লবণ সাধারণতঃ যথেষ্ট দ্রাব্য হইলেও বর্ষাকালে বায়ুমণ্ডল অত্যধিক আর্দ্র হইবাব লক্ষ্য সাময়িকভাবে উদ্গ্রাহী প্রকৃতিবিশিষ্ট হইতে পারে।

উত্তপ্ত লৌহের সহিত স্টীমের বিক্রিয়া (Action of Steam on Heated Iron): বর্তমান শতাব্দীর প্রথমভাগে আকাশপথে হাইড্রোজেন-পূর্ণ বেলুনে চড়িয়া পাড়ি দেওয়ার হুজুগ উঠিয়াছিল, এবং সেই সময় হাইড্রোজেন গ্যাস এই পদ্ধতিতে তৈয়ারী করা হইত। বিক্রিয়াটি অ-সমসত্ত্ব পরাবর্ত্য প্রকৃতির বাহা নিম্নলিখিত সমীকরণে প্রকাশিত :



প্রথা অনুসারে কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরকে ধ্রুবক ধরিয়া লইলে এই বিক্রিয়ার

ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই যে, যে-কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও স্টীমের আংশিক চাপের অনুপাত সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং, উপরোক্ত বিক্রিয়ার সাহায্যে স্টীমকে পুরাপুরি ভাবে হাইড্রোজেনে রূপান্তরিত করা কিছুতেই সম্ভব নহে; এবং আররন ও স্টীম, অথবা  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ও হাইড্রোজেন, অথবা উল্লিখিত উপাদানগুলির যে-কোনরূপ মিশ্রণের ক্ষেত্রেই একই অস্তিম সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হইবে।

### দশা সূত্র ও দশা সাম্যাবস্থা

#### ( Phase Rule and Phase Equilibria )

প্রাথমিক আলোচনা ( Introduction ) : ১৮৭৬ খ্রীষ্টাব্দে আমেরিকান বিজ্ঞানী উইলার্ড গিব্‌স ( Willard Gibbs ) তাপগতীর ভিত্তিতে এমন একটি দশা সূত্র ( phase rule ) প্রতিপন্ন করেন যাহার সাহায্যে একাধিক দশাবিশিষ্ট যে-কোন সিস্টেমের সাম্যাবস্থা যথেষ্ট সহজে নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই সূত্রটি আলোচনা করিবার পূর্বে সিস্টেমের দশা ( phase ), অবয়ব ( component ) ও স্বাভাবিকতামাত্রা ( degree of freedom ) বলিতে কি বুঝায় তাহা ব্যাখ্যা করা প্রয়োজন।

দশা ( Phase ) : অনির্দিষ্ট তল দ্বারা সীমাবদ্ধ কোন সমসত্ত্ব পদার্থিক অংশ, অগাঢ় অংশ হইতে যাহার স্পষ্ট ভৌতিক পার্থক্য বর্তমান ও যাহার উপাদানগত গঠন সর্বত্র সমান, তাহাকে দশা ( phase ) বলা হয়। যেহেতু সকল গ্যাস যে-কোন অনুপাতে পরস্পর সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য, অতএব যে-কোন সিস্টেমে মাত্র একটি গ্যাসীয় দশা থাকিতে পারে। তরলের ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি পৃথক তরল ত্তর এক-একটি পৃথক দশা। উদাহরণস্বরূপ, জলীয় সিস্টেমের ত্রৈধ বিন্দুতে (triple point) তিনটি দশা আছে—বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প।  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$  সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে—দুইটি কঠিন দশা ও একটি গ্যাসীয় দশা।

অবয়ব ( Component ) : ন্যূনতম যে কয়টি অনির্ভর উপাদানের সাহায্যে সিস্টেমের প্রত্যেকটি দশার উপাদানগত গঠন সরাসরি, অথবা কোন রাসায়নিক সমীকরণের আকারে প্রকাশ করা সম্ভব, সেই সংখ্যাকে সিস্টেমের অবয়ব-সংখ্যা ( number of component ) বলা হয়।

জলীয় সিস্টেমের অবয়ব-সংখ্যা এক (১), কারণ বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প এই তিনটি দশারই উপাদান অভিন্ন। কিন্তু,  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

সমীকরণ অনুযায়ী ক্যালসিয়াম কার্বনেটের ভাগীর বিরোজনের ক্ষেত্রে সিস্টেমটি দ্বি-অবস্থা ; কারণ সাম্যাবস্থাহিত যে-কোন দুইটি পদার্থের উপযুক্ত আনুপাতিক মিশ্রণের সাহায্যে সিস্টেমটির তিনটি দশার যে-কোনটির উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা সম্ভব। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়,  $\text{CaO}$  ও  $\text{CO}_2$  উপাদানদ্বয়ের সাহায্যে সিস্টেমের তিনটি দশারই উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা যাইতে পারে ;  $\text{CaCO}_3$  দশাটি উপরোক্ত উপাদানদ্বয়ের সম-আণবিক মিশ্রণ, যথা  $x\text{CaO} + x\text{CO}_2$  ; অপর দশা দুইটির উপাদানগত গঠন কোন একটি বিচ্ছিন্ন উপাদানের সহিত অভিন্ন, অর্থাৎ  $\text{CaO}$  বা  $\text{CO}_2$ । লক্ষ্য করিতে হইবে যে, দুইটির কম উপাদান দ্বারা এই সিস্টেমটির তিনটি দশারই উপাদানগত গঠন প্রকাশ করা কোন ক্রমেই সম্ভব নহে, সুতরাং এই সিস্টেমটির অবস্থা-সংখ্যা হইল দুই (2)।

অবশ্য, যদি কোন কঠিন পদার্থের বিরোজনে একাধিক গ্যাসীয় পদার্থ উৎপন্ন হয়, যেমন  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ , তাহা হইলে এই ক্ষেত্রে অবস্থা-সংখ্যা হইবে 1, কারণ বিরোজন-প্রাপ্ত গ্যাসীয় পদার্থগুলি যতক্ষণ সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত অনুপাতে থাকে ততক্ষণ অবিরোজিত পদার্থ (অর্থাৎ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ও বিরোজিত বাষ্পের উপাদানগত গঠন এক ও অভিন্ন হইয়া থাকে। কিন্তু বাহির হইতে  $\text{NH}_3$  বা  $\text{HCl}$  সিস্টেমে প্রবেশ করাইলে সিস্টেমটি সেই ক্ষেত্রে দ্বি-অবস্থা হইয়া পড়ে।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দশা সূত্রের আলোচনার অবস্থাব-সংখ্যা অতি গুরুত্বপূর্ণ, অবস্থা-সংখ্যা সিস্টেমের একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ নিজস্ব ধর্ম, অবস্থার রাসায়নিক প্রকৃতির বিশেষ কোন তাৎপর্য নাই। যথা, ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেমের অবস্থা-সংখ্যা দুই, কিন্তু  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  ও  $\text{CaCO}_3$ -এর যে কোন দুইটিকে অবস্থা হিসাবে গণ্য করিবার সমান যৌক্তিকতা আছে। সুতরাং কোন নির্দিষ্ট সিস্টেমের কোন্ পদার্থগুলি উহার অবস্থা ?”—এই প্রশ্নের সর্বসম্মত উত্তর সম্ভব নহে। ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেমটির ক্ষেত্রে, চরম বিচারে এমন কি, ক্যালসিয়াম ও অক্সিজেন মৌলদ্বয়কেও সিস্টেমটির অবস্থা বলিয়া মনে করা যাইতে পারে, কারণ যে-কোন দশার এই মৌল দুইটির শতকরা ভাগ নির্দিষ্ট করিয়া দিলে ঐ দশার অপর সকল মৌলের শতকরা ভাগ স্বতঃই নির্দিষ্ট হইয়া পড়ে।

স্বাভিন্য-মাত্রা (Degree of Freedom or Variance) : মূলতঃ যে কল্পটি পরিবর্তনীয় অপেক্ষক, যথা তাপমাত্রা, চাপ, গাঢ়তা, ইত্যাদি দ্বারা কোন সিস্টেমের সাম্যাবস্থা সম্পূর্ণভাবে প্রকাশ করা সম্ভব, তাহাকে সিস্টেমটির স্বাভিন্য-মাত্রা বলা হয়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে,

দশা সূত্রে স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা বলিতে বাহা বুঝায় তাহা গ্যাসীয় গতিতত্ত্বে ( ১৭ পৃষ্ঠা ) গ্যাসীয়-অণুর স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা হইতে সম্পূর্ণ ভিন্ন ।

উদাহরণস্বরূপ জল—জলীয় বাষ্প সিস্টেমটি সম্বন্ধে আলোচনা করা যাক । ধরা যাক  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় জল + জলীয় বাষ্প মণ্ডলা হইল । এই তাপমাত্রা স্থির রাখিয়া এই সিস্টেমের চাপ, বা কোন দশার ঘনত্ব, বা কোন প্রকার ধর্মই পরিবর্তন করা সম্ভব নহে । বিপরীতভাবে বলা যায় যে, যে-কোন একটি ধর্মের মান জ্ঞাত ও স্থির থাকিলে অন্য কোন ধর্মের মান পরিবর্তন সম্ভব নহে । এইজন্যই বলা হয় যে, জল+জলীয় বাষ্প সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা 1 অর্থাৎ সিস্টেমটি এক-স্বাতন্ত্র্যী ( univariant ) । অনুরূপভাবে, জৈধ বিন্দুতে বরফ-তরলজল-জলীয় বাষ্প সিস্টেমটি শূন্য-স্বাতন্ত্র্যী, কারণ কোন একটি দশাকে সম্পূর্ণ অন্তর্হিত না করিয়া সিস্টেমের তাপ-মাত্রা বা চাপ পরিবর্তন করা কোন প্রকারেই সম্ভব নহে । সাধারণ অবস্থায় যে-কোন গ্যাসীয় সিস্টেম দ্বি-স্বাতন্ত্র্যী, কারণ উহার চাপ ও তাপমাত্রা উভয়ই পরস্পর-নিরপেক্ষ ভাবে ইচ্ছানুসারী যে-কোন মানে উপনীত করা সম্ভব । অতএব, দশা-সূত্রের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা গণিত-শাস্ত্রেই স্নিভের অপেক্ষকের অনুরূপ ।

দশা সূত্র (The Phase Rule) : এই সূত্রটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : কোন সিস্টেমের উপর ক্রিয়াশীল বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক বিষয়ের মধ্যে কেবল চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব বিচার করিলে (অর্থাৎ, তল-টান, অভিকর্ষজ ক্রিয়া, ইত্যাদি অনুপস্থিত ধরিয়া লইলে ) সিস্টেমের দশা ও স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার যোগফল উহার অবস্থাব-সংখ্যা অপেক্ষা (2) দুই অধিক হইয়া থাকে । সাংকেতিক চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যায়,

$$P + F = C + 2, \text{ অর্থাৎ } \boxed{C - P + 2 = F} \quad \dots \quad (15.8)$$

এই সমীকরণে C হইল অবস্থাব-সংখ্যা, P দশার সংখ্যা ও F স্বাতন্ত্র্য মাত্রা ।

### একঅবস্থাবী সিস্টেম

জলের দশা চিত্র (Phase Diagram of Water) : জলের দশা চিত্র ( অর্থাৎ, বাষ্পচাপ ও তাপমাত্রার পারস্পরিক লেখ ) 83 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে । AO রেখাটি (অবিহীন রেখা) বরফের বাষ্পচাপ রেখা ; ইহা হইতে বুঝা যাইতেছে যে, জলের দ্বারা বরফেরও প্রত্যেক তাপমাত্রায় স্বল্প কিছু সুনির্দিষ্ট কোন বাষ্পচাপ আছে । OB রেখাটি জলের বাষ্পচাপ রেখা । এই রেখাটি

B বিন্দু (জলের সংকট তাপমাত্রা,  $374^{\circ}\text{C}$ ) পর্যন্ত প্রসারিত, কারণ এই তাপমাত্রার উর্ধ্বে তরল ও বাষ্পের পার্থক্য সম্পূর্ণ লোপ পায়।

বরফ ও বাষ্প OA রেখা বরাবর পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে এবং প্রত্যেক তাপ-মাত্রায় এই সিস্টেমের বাষ্পচাপ সুনির্দিষ্ট। ইহা দশা সূত্রের সহিত সঙ্গতিপূর্ণ, কারণ এই সিস্টেমটি দুই দশাবিশিষ্ট এক-অবয়বী ( $C=1, P=2$ ;  $\therefore F=1-2+2=1$ ); অতএব উহার স্বাভাব্য-মাত্রার সংখ্যা 1, অর্থাৎ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সিস্টেমটির বাবতীয় ধর্ম সম্পূর্ণ সুনির্দিষ্ট। OB রেখা (জল—বাষ্প সাম্যাবস্থা) সম্পর্কেও এই একই মন্তব্য প্রযোজ্য।

OA ও OB রেখাভয়ের সংযোগ-বিন্দু, অর্থাৎ O বিন্দুটিকে ত্রৈধ বিন্দু (Triple Point) বলা হয়, কারণ এই বিন্দুতে

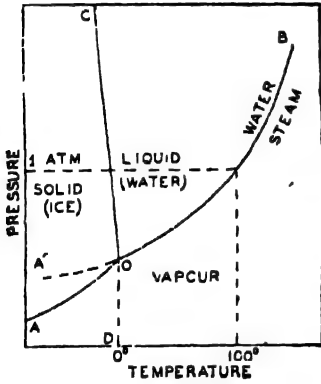


Fig.83 - জলের দশা চিত্র  
(কেল অনুযায়ী নহে)

ভিত্তিতেও এই একই ফলাফল পাওয়া যাইতে পারে, কারণ  $C=1, P=3$ ; অতএব, স্বাভাব্য মাত্রা  $F=1-3+2=0$ ।

BO রেখাটিকে  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার নিয়ে পরিবর্তিত করিলে  $OA'$  (অংশীভুক্ত) রেখাটি পাওয়া যায়; ইহা  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার নিয়ে অতি-শীতলীকৃত জলের বাষ্পচাপ রেখা। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই রেখাটি বরফের বাষ্পচাপ-রেখার উর্ধ্বে অবস্থিত, কারণ  $0^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রার নিম্নে জল অপেক্ষা বরফ অধিকতর স্থায়ী। OC রেখাটি চাপ পরিবর্তনের সঙ্গে বরফের গলনাংকের পরিবর্তন নির্দেশ করে। এই রেখাটি চাপ-অক্ষের প্রতি কিছুটা তির্যকভাবে থাকে, কারণ চাপ বৃদ্ধির ফলে বরফের গলনাংক হ্রাস পায়।

OA, OB ও OC রেখা তিনটি-কে ছেদ-রেখা বলা হয়; কারণ, ইহারা সমগ্র অঞ্চলটিকে তিনটি অংশে বিভক্ত করে এবং প্রত্যেকটি অংশে মাত্র একটি দশা উপস্থিত।



যে-কোন এক-দশা অঞ্চলে চাপ ও তাপমাত্রা উভয়েরই ইচ্ছানুযায়ী পরিবর্তন সম্ভব, কারণ স্বাভাব্য-মাত্রা  $F=2$ । এই রেখা তিনটি বরাবর দুইটি দশা পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে, কারণ  $F=1$ । ত্রৈধ বিন্দু  $O$ -তে তিনটি দশাই পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে ( $F=0$ ), এবং, যেহেতু  $AO$  ও  $CO$  রেখাগুলি একটি বিন্দুতে পরস্পরকে ছেদ করে অতএব সিস্টেমটির মাত্র একটি ত্রৈধ বিন্দু থাকা সম্ভব।

### দশা—সূত্র প্রয়োগের উদাহরণ

	দশা সংখ্যা, P	স্বাভাব্য-মাত্রা, F	উদাহরণ
এক-অবস্থা সিস্টেম $C=1$	2	1	বরফ—বাষ্প ; জল—বাষ্প বহিঃ S—মনোক্রিনিক S, সালফার—বাষ্প, $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4Cl(g)$
	3	0	বরফ—জল—বাষ্পের ত্রৈধ বিন্দু ; সালফার সিস্টেমেব ত্রৈধ বিন্দুসমূহ
দ্বি-অবস্থা সিস্টেম $C=2$	1	3	$NH_4Cl(g) + NH_3(g)$ বা $HCl(g)$
	2	2	লবণের জলীয় দ্রবণ—বাষ্প ; লবণের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণ—কঠিন লবণ; $[NH_4Cl(g) + NH_3(g)] + NH_4Cl(s)$
	3	1	$CaCO_3(s) + CaO(s) + CO_2(g)$ সম্পৃক্ত দ্রবণ—কঠিন—বাষ্প, তরল 1—তরল 2—বাষ্প

উর্ধ্বগমনের নীতি (Principle of Sublimation) : উপবোক্ত দশা চিত্র হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ (OD) অপেক্ষা নিম্নচাপ অবস্থায় কোন বাষ্পকে নীতল করিলে উহা সরাসরি কঠিন অবস্থায় রূপান্তরিত হইবে; অথবা, বিপরীতভাবে, কোন কঠিন পদার্থকে উত্তপ্ত কবিলে সমস্ত উহার উপরিষ্ঠিত বাষ্পের চাপকে ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ অপেক্ষা অধিক হইয়া বা সুযোগ না मिलে কঠিন পদার্থটি সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় পরিণত হইবে। ইহাই উর্ধ্বগমন-ক্রিয়ায় নীতি। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আরোডিনেব ত্রৈধ বিন্দু  $114^\circ C$  ও ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ 90 মি. মি., অতএব, আরোডিনকে যদি এমনভাবে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয় যাহাতে  $pI_2$  সর্বদা 90 মি. মি. অপেক্ষা কম থাকে, তাহা হইলে উহা সহজেই উর্ধ্বগতিত হইবে। কিন্তু যদি আরোডিনকে আবদ্ধ পাত্রে অতি দ্রুত উত্তপ্ত করা হয়, তাহা হইলে  $pI_2$  90 মি. মি. অপেক্ষা অধিক হইয়া পড়ে এবং এই ক্ষেত্রে আরোডিন বিগলিত হইয়া তরলে পরিণত হয়। অনুরূপভাবে, বরফকে উহার ত্রৈধ-বিন্দু চাপ অপেক্ষা নিম্নতর চাপ-বিশিষ্ট শূন্যস্থানে উর্ধ্বগতিত করা যাইতে পারে এবং ইহাই জলীয় দ্রবণের হিমাযনিত-শুককরণ বা “ফ্রাই-ড্রাইং” প্রক্রিয়ার (freeze-drying technique) মূল নীতি ; সংরক্ষণের উদ্দেশ্যে কঠিনীভূত বস্তু-বস্তুকে বিস্ফোজকরণ এইভাবেই নিয়ন্ত্রণে করা হয়।

যে-সকল পদার্থের ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ স্বাভাবিক বাষ্পচাপ অপেক্ষা অধিক, তাহাদের উর্ধ্বপাতনের অপেক্ষক অবস্থাপন বিভাবতঃই অনুকূল, সুতরাং তাহাদের উত্তপ্ত করা হইলে উহারা সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড এইরূপ পদার্থের একটি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত, ইহা সরাসরি বাষ্পীয় অবস্থায় রূপান্তরিত হয়, কারণ ইহার ত্রৈধ-বিন্দু-চাপ স্বাভাবিক বাষ্পচাপের পাঁচ গুণেরও বেশী। কঠিন কার্বন ডাইঅক্সাইড শিল্পক্ষেত্রে শুক বরফ (dry ice) নামে পরিচিত এবং আইসক্রীম ঠাণ্ডা রাখিবার উদ্দেশ্যে কিংবা সাধারণ শীতক হিসাবে ইহার ব্যবহার বহুল প্রচলিত।

**সালফার সিস্টেম (The Sulphur System) :** এক-অবস্থাবী সিস্টেমের আর একটি উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল সালফার সিস্টেম; ইহার দশা চিত্র ৪৪নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। AB ও BD রেখা দুইটি যথাক্রমে রস্মিক ও মনোক্লিনিক সালফারের বাষ্পচাপ-রেখা এবং B বিন্দুটি ( $95.51^{\circ}\text{C}$ ) এই দুইটি বহুরূপের পারস্পরিক রূপান্তরবিন্দু। B বিন্দুতে রস্মিক ও মনোক্লিনিক উভয় প্রকার সালফারেরই বাষ্পচাপ সমান, সুতরাং, এই বিন্দুতে উভয় বহুরূপ ও সালফার বাষ্প পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে, অর্থাৎ B বিন্দুটি একটি ত্রৈধ বিন্দু। D বিন্দুটি ( $118.75^{\circ}\text{C}$ ) মনোক্লিনিক সালফারের গলনাংক এবং DF রেখাটি তরল সালফারের বাষ্পচাপ রেখা। BF ও DF রেখার চাপের সহিত যথাক্রমে রূপান্তর তাপমাত্রা ও গলনাংকের পরিবর্তন প্রকাশ করে এবং F বিন্দুটি ( $151^{\circ}\text{C}$ , 1288 মি. মি.) এই রেখা দুইটির ছেদবিন্দু। সুতরাং F বিন্দুটিও আর একটি ত্রৈধ বিন্দু এবং এই তাপমাত্রায় রস্মিক, মনোক্লিনিক ও তরল সালফার পরস্পর স্থায়ী সাম্যাবস্থায় থাকে।

রস্মিক সালফারের মনোক্লিনিক সালফারে রূপান্তরক্রিয়া অতি মৃদু এবং এই কারণে রস্মিক সালফারকে অতি দ্রুত উত্তপ্ত করিলে উহা BC রেখা বরাবর অগ্রসর হইয়া C বিন্দুতে ( $112.8^{\circ}\text{C}$ ) বিগলিত হয়; C বিন্দুটি হইল রস্মিক সালফার ও তরল সালফারের (অস্থায়ী অঞ্চল পর্যন্ত পরিবর্তিত) বাষ্পচাপ-

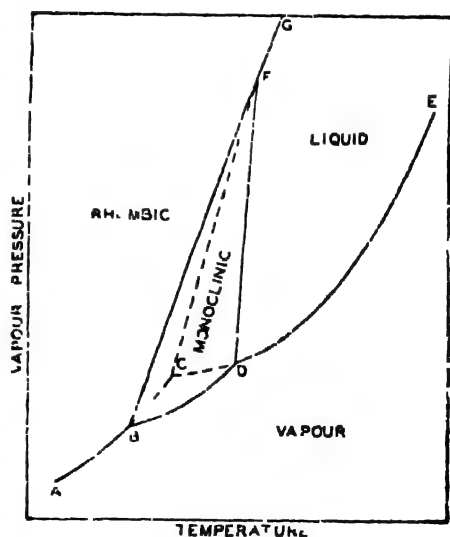


Fig. 84—সাল ফোর দশা চিত্র

রেখাগুলোর ছেদবিন্দু। অবশ্য C বিন্দুতে সিস্টেমট মূলতঃ অস্থায়ী, অর্থাৎ উহার

স্থায়ী অবস্থায় ফিরিয়া আসিবার প্রবণতা থাকে, এবং এই কারণে এই অঞ্চলের রেখাগুলিকে অংশান্ত্রিভাবে দেখানো হইরাছে। সালফার সিস্টেমে সর্বমোট তিনটি স্থায়ী ও একটি অস্থায়ী ত্রৈধ বিন্দু আছে; কিন্তু কোন অবস্থাতেই রসিক, মনোক্লিনিক, তরল ও বাষ্পীয় সালফার এই চারটি দশা পারস্পরিক সাম্যাবস্থায় থাকে না।

সালফার সিস্টেমের উপরোক্ত আচরণ দশা সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ, কারণ এই সূত্র হইতে বুঝা যায় যে, ত্রৈধ বিন্দুর অবস্থান সম্পূর্ণ সুনির্দিষ্ট, অর্থাৎ শূণ্য-স্বাতন্ত্র্য হইতে হইবে ( $F=C-P+2=1-3+2=0$ )। অবশ্য, দুইটি দশার পারস্পরিক সাম্যাবস্থাকালে (অর্থাৎ, AB, BD, DE, BF ও FG রেখার উপর অবস্থিত যে কোন বিন্দুর ক্ষেত্রে) সিস্টেমটির স্বাতন্ত্র্য-মাত্রার সংখ্যা একক (1) কারণ এই ক্ষেত্রে  $F=C-P+2=1-1+2=1$ , অর্থাৎ তাপমাত্রা বা আপেক্ষিক আয়তন এই দুইটির মধ্যে যে-কোন একটি সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলেই সিস্টেমটির অবস্থা সম্পূর্ণরূপে স্থিরীকৃত হইয়া পড়ে। সুতরাং বাস্তব ফলাফল দশা সূত্র হইতে প্রাপ্ত তথ্যাদির সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ।

দশা চিত্র হইতে উপরন্তু বুঝা যায় যে, সাধারণ চাপে তরল সালফারের শীতলী-করণের ফলে মনোক্লিনিক বহুরূপটি পৃথগীভূত হয় (FD রেখা), কিন্তু F বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত চাপের অধিক চাপে রসিক সালফার পৃথগীভূত হয় (FG রেখা)। প্রকৃতিতে স্বাভাবিক অবস্থায় মনোক্লিনিক সালফারের তুলনায় রসিক সালফারের আধিক্যের ইহাই মূল কারণ, এবং সম্ভবতঃ অতি প্রাচীনকালে অভাবিক চাপে গলিত সালফারের কেলাসনের ফলে ইহার উৎপত্তি ঘটিয়াছিল।

### দ্বি-অবয়বী সিস্টেম

ক্যালসিয়াম কার্বনেট সিস্টেম (Calcium Carbonate System): এই দ্বি-অবয়বী সিস্টেমটিতে তিনটি দশা আছে; সুতরাং এই সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা একক ( $F=2-3+2=1$ ), অর্থাৎ যে-কোন একটি স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা, ধরা যাক, তাপমাত্রাকে সুনির্দিষ্ট করিয়া দিলে সিস্টেমের চাপ, আয়তন, ইত্যাদি অপর স্বাতন্ত্র্য-মাত্রাগুলি রতঃই সুনির্দিষ্ট মান প্রাপ্ত হইবে। বাস্তব ফলাফলও ভর-ক্রিয়া সূত্রের এই সিদ্ধান্তের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (৩৩০ পৃষ্ঠা)। নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেও অনুরূপ ফলাফল পাওয়া যায়:—(i) দুইটি কঠিন পদার্থ ও একটি বাষ্প, যথা, সোদক লবণের কেলাস-জল ত্যাগ; অথবা (ii) একটি কঠিন, একটি তরল

ও একটি বাষ্প যথা, কঠিন পদার্থ—সম্পৃক্ত দ্রবণ—বাষ্প ; অথবা (iii) দুইটি তরল স্তর ও বাষ্প (২২৭ পৃষ্ঠা) । ৩৩৮ পৃঃ তালিকা দ্রষ্টব্য ।

**লবণ-দ্রবণের দশা-সাম্যাবস্থা ( দশা-সূত্রভিত্তিক আলোচনা ) (Phase Equilibrium of Salt Solutions : Phase Rule Considerations) :** দশা-সূত্র অনুযায়ী কোন লবণ-দ্রবণের (অর্থাৎ, দ্রবণ ও বাষ্প) স্বাভাব্য-মাত্রা হওয়া উচিত ২, অর্থাৎ সিস্টেমের যে-কোন দুইটি অপেক্ষক, ধরা যাক, তাপমাত্রা ও গাঢ়ত্বের মান ইচ্ছানুযায়ী পরিবর্তিত করা সম্ভব । কিন্তু কোন কঠিন দশা পৃথগীভূত হওয়া মাত্র সিস্টেমটি এক-স্বাভাব্য হইয়া পড়ে, অর্থাৎ কোন সুনির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গাঢ়ত্ব, চাপ, ইত্যাদি অপর সকল অপেক্ষকের মান সুনির্দিষ্ট, ইহাদের আর কোনরূপ পরিবর্তন সম্ভব নহে । অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণ হইতে যে তাপমাত্রায় কোন কঠিন দশা পৃথগীভূত হইবে তাহার মান সুনির্দিষ্ট; এই ব্যাপারটি পৃথগীভূত বস্তুর পদার্থের প্রকৃতির উপর (লবণ বা বরফ বা সোদক লবণ বা উহাদের কোন বস্তুর দ্রবণ) কিছুমাত্রও নির্ভর করে না । দ্রাবক পদার্থটি কঠিন আকারে পৃথগীভূত হইলে ইহাকে দ্রবণের কঠিনীভবন (জমাট বাঁধা) বলা হয় এবং যদি লবণটি পৃথগীভূত হয়, তাহা হইলে অবশিষ্ট দ্রবণটিকে বলা হয় সম্পৃক্ত দ্রবণ । একটি সরল সিস্টেমের ক্ষেত্রে দশা সূত্রের এই প্রয়োগপদ্ধতি নিয়ে আলোচনা করা হইল ।

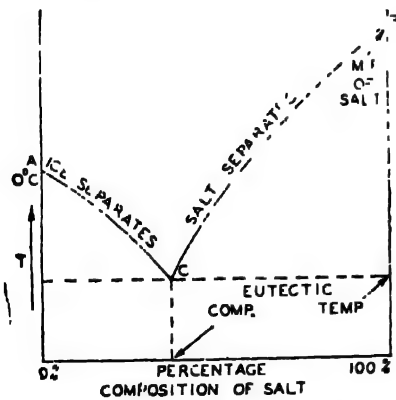


Fig. 85—লবণ দ্রবণ সমূহের হিমাংক বৈধা AC=হিমাংক রেখা (Freezing Point depression curve)  
BC=দ্রাব্যতা রেখা (Solubility curve)  
C=ক্রান্তীয় মিশ্রণ ও ক্রান্তীয় তাপমাত্রা (Eutectic Mixture ; Eutectic Temperature)

**লবণ-দ্রবণের হিমাংক চিত্র ( Simple Freezing Point Diagram of Salt Solutions ) :** যে-কোন লবণ, যথা পটাশিয়াম আক্লোরাইডের লঘু জলীয় দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে  $0^{\circ}\text{C}$  অপেক্ষা সামান্য নিম্নতর কোন তাপমাত্রায় উহার কঠিনীভবন প্রক্রিয়া শুরু হয় এবং যে কঠিন দশাটি পৃথগীভূত হয়, তাহা বিতক্ত

বরফ, কারণ দ্রবণের হিমাংক বিত্ত্ব দ্রাবকের হিমাংক অপেক্ষা কম। বরফের পৃথগীভবন ক্রিয়া যতই অগ্রসর হয় দ্রবণের গাঢ়ত্বও ততই বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং হিমাংক ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কারণ গাঢ় দ্রবণের হিমাংক লঘু দ্রবণের হিমাংক অপেক্ষা কম। সুতরাং, হিমাংক AC রেখা বরাবর ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং অবশেষে C বিন্দুতে উপনীত হইবার পর দ্রবণটি দ্রাব্য পদার্থের আপেক্ষিকে সম্পৃক্ত হইয়া পড়ে (85 নং চিত্র)। এই দ্রবণটিকে আরও ঠাণ্ডা করিলে উহা নিজস্ব উপাদানগত গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া স্থির তাপমাত্রায় সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়। নিম্নতম যে তাপমাত্রায় কোন দ্রবণ সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয় তাহাকে বলা হয় ক্রান্তীয় তাপমাত্রা (Eutectic Temperature) এবং ক্রান্তীয় বিন্দুতে যে কঠিন দশা পৃথগীভূত হয় তাহাকে বলে ক্রান্তীয় মিশ্রণ (Eutectic Mixture); লবণের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে এইরূপ ক্রান্তীয় মিশ্রণকে বলা হয় উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণ (Cryohydrate)। বিজ্ঞানীরা পূর্বে অনুমান করিতেন যে, ক্রান্তীয় বা উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণ বোধ হয় কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ, কিন্তু ইদানীং এই ধারণা ভুল বলিয়া প্রতিপন্ন হইয়াছে, কারণ (i) উঠাতে লবণ ও জল স/ধারণতঃ আণবিক অনুপাতে উপস্থিত থাকে না, (ii) উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণের উপাদানগত গঠন বাহ্যিক চাপের উপর নির্ভরশীল, এবং (iii) অণুবীক্ষণ যন্ত্র দ্বারা পরীক্ষা করিলে দেখা যায় যে, উদ্‌ক্রান্তীয় মিশ্রণের গঠন অ-সমসত্ত্ব।

ক্রান্তীয় বিন্দু শূন্য-স্থাত্ত্বী, অনেকটা এক-অবয়বী সিস্টেমের ত্রৈধ বিন্দুর অনুরূপ। ইহা দশা সূত্র হইতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে, কারণ এই ক্ষেত্রে  $C=2$ ,  $P=4$ ; সুতরাং  $F=2-4+2=0$ । উপরোক্ত ফলাফল নিয়ে সংক্ষেপে প্রকাশ করা হইল :

- (i) লবণের লঘু-জলীয় দ্রবণকে শীতল করিলে বরফ পৃথগীভূত হয় এবং হিমাংক ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে যতক্ষণ না অবশেষে ক্রান্তীয় বিন্দুতে পৌঁছিয়া দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।
- (ii) ক্রান্তীয় গঠন অপেক্ষা অধিক গাঢ়ত্বের দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে বঠিন লবণ পৃথগীভূত হইতে থাকে এবং অবশেষে ক্রান্তীয় গঠনে উপনীত হইবার পূর্ব দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।
- (iii) ক্রান্তীয় গাঢ়ত্ববিধিই কোন দ্রবণকে ঠাণ্ডা করিলে উহা ক্রান্তীয় তাপমাত্রায় নিজস্ব উপাদানগত গঠন সম্পূর্ণ বজায় রাখিয়া সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হয়।

KI দ্রবণের ক্ষেত্রে ক্রান্তীয় বিন্দু C-তে দ্রবণের মধ্যে শতকরা 52 ভাগ KI থাকে। সুতরাং, 52% KI অপেক্ষা কম গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণকে শীতল করা হইলে উহা হইতে AB রেখা বরাবর ক্রমাগতঃ বরফ পৃথগীভূত হইতে থাকিবে। ইহার ফলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পাইয়া শেষ পর্যন্ত ক্রান্তীয় বিন্দু C-তে উপনীত .

হইবে এবং দ্রবণটি শুখন সামগ্রিকভাবে জমাট বাঁধিয়া ক্রান্তীয় মিশ্রণে পরিণত হইবে। পক্ষান্তরে 52% অপেক্ষা অধিক গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণকে শীতল করা হইলে উহা BC রেখা বরাবর কঠিনীভূত হইবে; কিন্তু এই ক্ষেত্রে যে কঠিন দশাটি পৃথগীভূত হইবে তাহা বিতুদ্ধ বরক নহে, বিতুদ্ধ পটাশিয়াম আয়োডাইড। যেহেতু BC রেখার উপর অবস্থিত যে-কোন বিন্দুতে কঠিন লবণ ও দ্রবণ পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, BC রেখাটি KI লবণের দ্রাব্যতা-রেখা। সুতরাং ঠাণ্ডা করিতে থাকিলে দ্রবণটিতে KI-র পরিমাণ BC রেখা বরাবর ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে এবং C বিন্দুতে উপনীত হইবামাত্র দ্রবণটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হইয়া উদ্ক্রান্তীয় মিশ্রণ উৎপন্ন করে।

যে সকল লবণ-দ্রবণের ক্ষেত্রে সোদক লবণ কঠিন দশা হিসাবে পৃথগীভূত হয় না, যথা KCl—জল, NaCl—জল,  $AgNO_3$ —জল, ইত্যাদি তাহাদের ক্ষেত্রে উপরোক্তরূপ ফলাফল লক্ষ্য করা গিয়াছে। সোদক লবণের ক্ষেত্রে ইহার অপেক্ষা জটিল হিমাংক রেখা পাওয়া যায়; অনেক সময় তাহা fig. 87-এর অনুরূপ। যাহাই হউক, ইহাদের জন্য উচ্চস্তরের পুস্তক দ্রষ্টব্য।

NaCl- জল সিস্টেমের উদ্ক্রান্তীয় তাপমাত্রা  $-21.1^\circ C$  (25% NaCl)। শীতকালে তুমার-পাতেব ভক্ত বাস্তা যখন বরফে ঢাকিয়া যান তখন U.S.A. ইত্যাদি অনেক দেশেই বাস্তায় লবণ (NaCl) ছড়াইয়া দিয়া রাস্তা বরফমুক্ত করা হয়। এই প্রথা Alaska বা যত্নাত্মক অত্যন্ত ঠাণ্ডা দেশে সফল হয় না, কারণ পানিপাণিক তাপমাত্রা উদ্ক্রান্তীয় তাপমাত্রা অপেক্ষা নিম্নে থাকে।

**ধাতুসংকরের বিগলন চিত্র (Simple Fusibility Diagrams of Alloys) :**  
কোন কোন ধাতুসংকরের ক্ষেত্রে (Pb-Ag, Zn-Cd, etc.) উল্লিখিত সরল ধরনের হিমাংক-চিত্র লক্ষ্য করা যায়, ইহাকে ধাতুসংকরের বিগলন চিত্র বলে। 86 নং চিত্রে বিসমাথ-ক্যাডমিয়াম সিস্টেমের বিগলন চিত্র প্রদর্শিত হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে অনেক ধাতুসংকরই ক্রান্তীয় মিশ্রণ মাত্র, অবশ্য উহার সহিত কোন একটি ধাতব উপাদান কম-বেশী পরিমাণে মিশ্রিত থাকিতে পারে।

এই সিস্টেমের ক্রান্তীয় বিন্দু  $140^\circ C$  এবং এই বিন্দুতে ধাতুসংকরটিতে শতকরা 40 ভাগ ক্যাডমিয়াম থাকে। সুতরাং, শতকরা 40 ভাগের কম ক্যাডমিয়াম-বিশিষ্ট কোন তরল ধাতুসংকরকে শীতল করিলে AC রেখা বরাবর বিতুদ্ধ বিসমাথ পৃথগীভূত হইতে থাকিবে যতক্ষণ না সিস্টেমটি ক্রান্তীয় গঠন ও তাপমাত্রা অর্থাৎ C বিন্দুতে উপনীত হয়। যে ধাতুসংকরে ক্যাডমিয়ামের শতকরা ভাগ 40-এর বেশী, তাহাকে ঠাণ্ডা করিলে BC রেখা বরাবর বিতুদ্ধ ক্যাডমিয়াম পৃথগীভূত হইবে এবং এই ক্ষেত্রেও উহা অবশেষে C বিন্দুতে উপনীত হইবে এবং অতঃপর এই

C বিন্দু বরাবর ভরল ধাতুসংকরটি সামগ্রিকভাবে কঠিনীভূত হইবে। কিন্তু ক্রান্তীয় গঠনের ধাতুসংকরকে শীতল করিলে উহা  $140^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় সামগ্রিকভাবে কঠিন

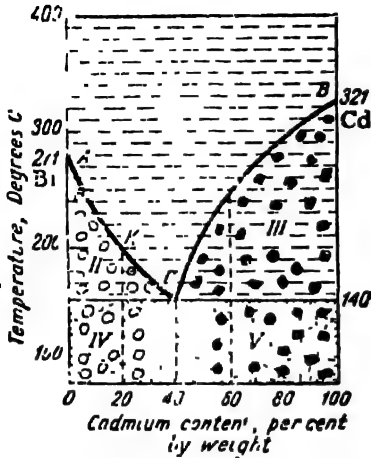


Fig. 86—বিসমাথ-ক্যাডমিয়ামের বিগলন চিত্র

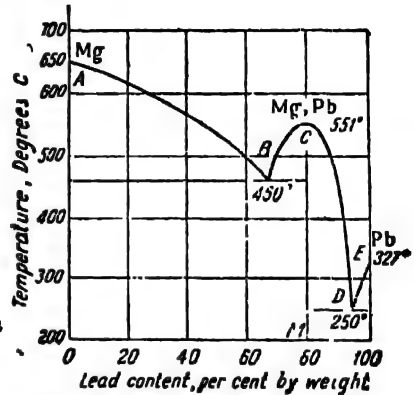


Fig. 87—Mg—Pb সিস্টেমের যৌগ গঠন

অবস্থায় রূপান্তরিত হইবে। কঠিন ধাতুসংকরের গায়ে একটি অঁচড় কাটিলে উহাকে অণুবীক্ষণ যন্ত্রের সাহায্যে পরীক্ষা করিলে দেখা যায় যে, বিসমাথ ও ক্যাডমিয়ামের অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ফটিক পরস্পরের মধ্যে গ্রথিত হইয়া ধাতুসংকরটি গঠিত হইয়াছে।

ম্যাগনেসিয়াম-লেড সিস্টেমের বিগলন চিত্র ( 87 নং চিত্র ) অপেক্ষাকৃত জটিল, কারণ এই ক্ষেত্রে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু, C-র উপস্থিতি লক্ষ্য করা যায়। দশা-সূত্র হইতে বুঝা যায় যে, কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক যৌগ গঠনের ফলেই ( এই ক্ষেত্রে  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  ) এইরূপ সর্বোচ্চ বিন্দুর উৎপত্তি ঘটে এবং এই ক্ষেত্রের বিগলন চিত্রটি দুইটি বিগলন চিত্রের ( যথা, Mg &  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  ও  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  & Pb ) সমন্বয় মাত্র। প্রতিটি অংশের ব্যাখ্যা পূর্বোক্ত চিত্রের অনুরূপ ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, বিদ্যুৎ ধাতুর পরিবর্তে একটি আন্তঃধাতব যৌগ এই সিস্টেমের অন্তর্গত উপাদান।

এই ধরনের দশা চিত্র অতি গুরুত্বপূর্ণ ; কারণ অনেক আন্তঃধাতব যৌগের বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ ব্যবহারিক প্রয়োগ আছে, যথা ইলেকট্রনিক্স যন্ত্রপাতি নির্মাণে, এরোপ্লেন ও মহাকাশযানে উচ্চ তাপমাত্রা ধাতুসংকর হিসাবে, কম্পিউটারের স্থিতি-সংরক্ষণ অংশ নির্মাণে ও অতি শক্তিশালী ডিউং-চুম্বক নির্মাণকার্যে ব্যবহৃত অতি-পরিবাহী পদার্থ হিসাবে।

**অঞ্চল-ভিত্তিক গলন ( Zone Melting ) :** যেহেতু বিদ্যুৎ পদার্থ AC বেখা বরাবর ক্যালসিয়াম হয়, অতএব ইলেকট্রনিকালে এই নীতির ভিত্তিতে কঠিন পদার্থের একটি অভিন্ন বিন্দুদ্রবণ প্রক্রিয়া উদ্ভাবিত হইয়াছে। কঠিন পদার্থটিকে একটি নলের মধ্যে লইয়া এমনভাবে গলানো হয় যাহাতে উহা, কেবলমাত্র একটি পাতলা স্তর বিগলিত হয় এবং এ গলিত স্তরটিকে এক প্রান্ত হইতে অপর প্রান্ত পর্যন্ত একই দিকে চলাচল করানো হয়। এইভাবে কয়েকবার চলাচল করাইবাব কলে পদার্থটিব যে প্রান্তটি সর্বশেষে বিগলিত হয়, সমগ্র অবিশুদ্ধি সেই প্রান্তে আসিয়া সঞ্চিত হইয়া থাকে। এইরূপ অঞ্চলভিত্তিক পরিশোধন প্রক্রিয়া এত কার্যকরী যে ইহাব সাহায্যে এমন বিশুদ্ধ জার্মেনিয়াম ধাতু, যাহা *electronics* এ খুবই প্রয়োজনীয়, প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে, যাহাতে অবিশুদ্ধির পরিমাণ দশ কোটি ভাগের এক ভাগেরও কম।

### প্রশ্নমালা

1. নিয়োক্ত পদার্থ দুইটির উপর তাপের প্রভাব আলোচনা কর : (ক) ক্যালসিয়াম কার্বনেট ও (খ) সোডিয়াম বাইকার্বনেট।
2. নিয়োক্ত পদার্থগুলিকে ক্রমশঃ শীতল করিতে থাকিলে কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে?—(ক) সোডিয়াম ক্লোরাইডের লঘু জলীয় দ্রবণ ও (খ) সোডিয়াম ক্লোরাইডের গাঢ় জলীয় দ্রবণ।
3. বিভাজন (decomposition) ও বিয়োজনের (dissociation) পার্থক্য কি? কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন-মাত্রা মুক্ত কার্বন ডাইঅক্সাইডের উপস্থিতিতে হ্রাস পায় কেন, তাহা ব্যাখ্যা কর।
4. উদাহরণ সহযোগে আলোচনা কর : (i) হিম-ক্রান্তীয় মিশ্রণ (ii) ক্রান্তীয় মিশ্রণ, (iii) হিম-মিশ্রণ ও (iv) বিয়োজন চাপ।
5. একটি শোষক-আধারে (Desiccator) কিছু পরিমাণ তুঁতে রাখিলে ঐ আধারের সহিত সংযুক্ত চাপ-পরিমাপক যন্ত্রে কিরূপ পরিবর্তন লক্ষিত হইবে? এই পরিবর্তনের কারণ ব্যাখ্যা কর।
6. দশা সূত্র লিখ ও আলোচনা কর এবং নিয়োক্ত সিস্টেমসমূহের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি প্রয়োগ কর : (ক) বরফ-জল-বাষ্প, (খ) হিম-মিশ্রণ, (গ)  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ , (ঘ) সালফারের বিভিন্ন বহুরূপ। একাধিক কঠিন দশাবিশিষ্ট এক-অবস্থা সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই সূত্রটি প্রয়োগ কর।
7. দ্বি-অবস্থা সিস্টেমে তরল ও কঠিন দশার পারস্পরিক সাম্যাবস্থা আলোচনা কর এবং উহা ব্যবহারিক প্রয়োগ উল্লেখ কর।



## তৃতীয় বিভাগ

### তড়িৎরসায়ন ও আয়নীয় সাম্যাবস্থা

“The very mightiest among the Chemical forces are of electric origin”

—Helmholtz (1881)

### যষ্ঠদশ অধ্যায়

#### তড়িৎবিয়োজন ও পরিবহন

#### (Electrolytic Dissociation and Conduction)

তড়িৎবিয়োজ্য ও অ-তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ (Electrolytes and Non-electrolytes) : বিস্তৃত জল অতি স্বল্প মাত্রায় তড়িৎ-পরিবাহী ; উহাতে শর্করা (চিনি) দ্রবীভূত করিলে তড়িৎ-পরিবাহিতা কিছুমাত্রও বৃদ্ধি পায় না। শর্করা, ইউরিয়া, ইত্যাদি যে-সকল পদার্থ তড়িৎ-পরিবহনে অক্ষম, তাহাদের অ-তড়িৎ-বয়োজ্য পদার্থ (non-electrolyte) বলা হয়।

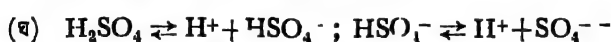
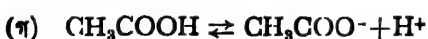
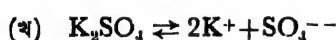
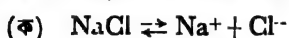
পক্ষান্তরে, অ্যাসিড, ক্ষার ও লবণের জলীয় দ্রবণ যথেষ্ট মাত্রায় তড়িৎ-পরিবাহী ; ইহাদের তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ (electrolyte) বলা হয়। এই সকল ক্ষেত্রে জলের উপস্থিতি অবশ্য-প্রয়োজনীয় নহে, কারণ উল্লিখিত অনেক পদার্থই বিগলিত অবস্থায়, অথবা অ-জলীয় দ্রবণেও তড়িৎ-পরিবহনে সক্ষম। উপরন্তু ইহাও লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, তীব্র অ্যাসিড, তীব্র ক্ষার ও লবণের তুলনায় মৃদু জৈব অ্যাসিড ও জৈব ক্ষারের তড়িৎ-পরিবহন ক্ষমতা অনেক কম ; এই কারণে পূর্বোক্ত পদার্থগুলিকে তীব্র তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ (strong electrolytes) ও শেথোক্ত পদার্থগুলিকে মৃদু তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ (weak electrolytes) বলা হয়।

অ-তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ	তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ	
	তীব্র	মৃদু
শর্করা ইউরিয়া অ্যালকোহল, ত্যাাদি	তীব্র অ্যাসিড তীব্র ক্ষার যাবতীয় লবণ (কমকি Hg-লবণ ইহাব বাভিক্রম)	ক্যাবিনিক অ্যাসিড মৃদু অ্যাসিড (অধিকাংশ জৈব অ্যাসিড) ফেনল অ্যামোনিয়া মৃদু ক্ষার (অধিকাংশ জৈব ক্ষার) HgCl <sub>2</sub> , Hg(CN) <sub>2</sub> , ইত্যাদি ; জল

তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থের তড়িৎ-পরিবহন ক্ষমতা ধাতুর পরিবহন ক্ষমতা অপেক্ষা অনেক কম এবং উভয়ের মধ্যে একটি মূলগত পার্থক্য আছে। কোন ধাতুর

তারের মধ্য দিয়া তড়িৎ প্রবাহিত করিলে তাপীয় ক্রিয়া ব্যতীত অপর কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না ; কিন্তু অ্যাসিড, ক্ষার বা লবণের দ্রবণের মধ্য দিয়া তড়িৎ প্রবাহিত করিলে তড়িৎদ্বারে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটয়া থাকে ; এবং, এইরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়াকে তড়িৎবিশ্লেষণ (electrolysis) বলা হয়। ষাটু ও তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের তড়িৎ-বহনের ইহাই পরীক্ষাগত মূল পার্থক্য। তড়ীয় প্রভেদ এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের মাধ্যমে তড়িৎ প্রবাহিত হইয়া থাকে, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে আয়নের মাধ্যমে তড়িৎ চলাচল করে, অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে তড়িৎপ্রবাহকালে অণুপরমাণুগত জড় পদার্থের স্থানচ্যুতি ঘটে।

তড়িৎ-বিশ্লোজন (Electrolytic Dissociation) : আয়নীয় তত্ত্ব উদ্ভাবনের পূর্বে তড়িৎচালনা ও বিশ্লেষণ দ্বিমেক্ষবিশিষ্ট অণুর লাইনমাফিক বিশ্লেষণ ও ক্রমায়নে সমীচীন ফল,— লিথুনিয়ান বিজ্ঞানী গ্রোথাসের (Grotthus, 1806) এই তত্ত্বটি বিজ্ঞানীদের সর্বেশেষ মনোযোগ আকর্ষণ করিতে সক্ষম হইয়াছিল। অবশ্য তড়িৎবিশ্লোজন তত্ত্ব উদ্ভাবনের কৃতিত্ব বিজ্ঞানী আর্হেনিয়াসের (Arrhenius, 1881) প্রাপ্য, কারণ তিনিই সর্বপ্রথম, তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের পরাবর্ত্যভাবে বিশ্লোজনের ফলে আয়নের উৎপত্তির ধারণা প্রকাশ করেন। নিম্নে কয়েকটি পদার্থের ক্ষেত্রে আর্হেনিয়াস-প্রস্তাবিত বিশ্লোজন প্রক্রিয়া দেখানো হইল :



আর্হেনিয়াস-তত্ত্বের একটি অনুমান অবশ্য পর্ববর্তীকালে নিভান্টাই ভুল বলিয়া প্রমাণিত হইয়াছে ; এই তত্ত্বে ধরিয়া লওয়া হইয়াছিল যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থও মাত্র আংশিকভাবে আয়নে বিশ্লোজিত হয় এবং দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করিলে বিশ্লোজন-মাত্রাও তদনুযায়ী বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। আধুনিক মতবাদ অনুযায়ী (পৃ: ৩৬২ দ্রষ্টব্য) তীব্র তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থসমূহ যে-কোন লঘুতার ক্ষেত্রেই প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় ( $\approx 100\%$ ) আয়নায়িত অবস্থায় থাকে।

তড়িৎবিশ্লোজন তত্ত্বের স্বপক্ষে সাক্ষ্যপ্রমাণ (Evidence in Favour of the Theory of Electrolytic Dissociation) : আর্হেনিয়াস-তত্ত্ব উদ্ভাবনের প্রাথমিক পর্যায়ে উহাকে অনেক বিরুদ্ধ সমালোচনার সম্মুখীন হইতে হইয়াছিল। অনেক বিজ্ঞানী এইরূপ যুক্তি দেখান যে, সোডিয়াম যেহেতু অত্যন্ত সক্রিয় ষাটু, অন্তএব,  $\text{Na}^+$  আয়নের পক্ষে জলে স্থানীয়, যুক্ত অবস্থায় থাকা সম্ভব নহে।

আজ অবশ্য আমরা জানি যে, সোডিয়াম পরমাণুর সক্রিয়তার মূল কারণ হইল উহার সর্ব-বহিঃস্থ কক্ষপথের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনটি, এবং  $\text{Na}^+$  আয়নে এই ইলেকট্রনটিকে অনুপস্থিতির জন্যই উহা নিষ্ক্রিয় হইয়া থাকে (অষ্টবিংশ অধ্যায়)। আয়নীয় তত্ত্বের স্বপক্ষে কয়েকটি যুক্তি নিয়ে আলোচিত হইল।

(ক) এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে দেখা গিয়াছে যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেস্ত পদার্থ, যথা সাধারণ লবণের কঠিন ক্রিস্টাল  $\text{NaCl}$  অণু দ্বারা গঠিত নহে; প্রকৃতপক্ষে,  $\text{NaCl}$ -অণুব কোন প্রকার অস্তিত্বই নাই (পৃঃ ৩৬০ দ্রষ্টব্য)। এইকপ ক্রিস্টাল  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের সমবায়ের গঠিত, এবং জলে দ্রবীভূত করিলে ক্রিস্টালটি উহার সংগঠক আয়নসমূহে বিভক্ত হইয়া পড়ে, কারণ আয়নসমূহের জল-সংযোজন শক্তি (hydration energy) ক্রিস্টালটির কাঠামোর গঠন শক্তি (lattice energy) অপেক্ষা অধিক। উপরন্তু, জলের তড়িৎ-মাধ্যম ধ্রুবক (dielectric constant) যথেষ্ট বেশী হওয়ায় জলে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের পারস্পরিক আকর্ষণ ভ্রাস পাইয়া উল্লিখিত প্রক্রিয়াটি আরও ত্বরান্বিত হয়।

(খ) কোন নলোত্তর আয়োডাইড লবণের দ্রবণ লইয়া উহাকে অতি ক্ষুদ্রবেগে আবর্তিত করিলে নলের দূরতম প্রান্তটি ঋণাত্মক তড়িৎবিশিষ্ট হইয়া পড়ে, কারণ আয়োডাইড আয়ন অপেক্ষাকৃত অধিক ভারী হওয়ায় জলে উহাদের বিতানের হারও অধিক (Fig. 88) হইয়া থাকে।

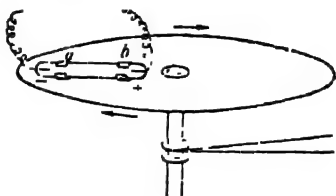


Fig 88—আয়োডাইড আয়নের আবর্তন-জনিত বিতানে

(গ) আয়নীয় তত্ত্বের পরিচালিত্রে এতপ্রকার তথ্য সংগৃহীত হইয়া গিয়াছে। উহার দুইটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ হইল:

(i) লব্ধ জলীয় দ্রবণ যেকোন তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন-তাপ (heat of neutralisation) সকল ক্ষেত্রেই সমান (১৬৮ পৃষ্ঠা) হয়।

(ii) যেকোন তড়িৎবিশ্লেস্ত পদার্থের অভিস্রাবী চাপ (osmotic pressure) ও তৎসম্পন্নিত অশ্রাব্য সহগামী (colligative) ধর্মের মান অস্বাভাবিক বেশী (২২০ পৃষ্ঠা) হয়।

(ঘ) দ্রাব্যতা-গুণকল তত্ত্ব, অণুঘোলকের লঘুতা সূত্র, কোলসউইন্ সূত্র, ডিবাউ-জিউকেল সমীকরণ ও অন্যান্য বহু তত্ত্ব ও সূত্র সরাসরি তড়িৎবিশ্লেষণ তত্ত্বের উপর প্রতিষ্ঠিত এবং ইহাদের সাহায্যে তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের যাবতীয় ধর্ম যথেষ্ট সন্তোষজনকভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

সুতরাং আয়নীয় বিশ্লেষণের সামান্য ধারণাটি ইহার পরিবর্তিত ও পরিমার্জিত-রূপে তড়িৎবিশ্লেস্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে চিন্তাধারা ও পরীক্ষা-নিরীক্ষার মধ্যে পূর্ণ সঙ্গতি আনিয়াছে এবং এই তত্ত্বটি সার্বজনীন স্বীকৃতি লাভ করিয়াছে মনে করা হাইতে পারে।

তড়িৎবিশ্লেষণ ও গ্যাসীয় বিশ্লেষণের পারস্পরিক তুলনা  
(Comparison of Electrolytic Dissociation with Gaseous Dissociation):

তড়িৎ এবং গ্যাসীয় বিয়োজনের (৫৬ পৃষ্ঠা) সমৃদ্ধ ও পার্থক্য নিয়ে এদন্ত হইল :—

গ্যাসীয় বিয়োজন	তড়িৎ-বিয়োজন
1. পবাবর্ত্য প্রকৃতির	1. পবাবর্ত্য প্রকৃতি
2. আপাত আণবিক ওজন কম	2. আপাত আণবিক ওজন কম
3. নিস্তড়িৎ অণু উৎপন্ন হয়	3. আধানযুক্ত আয়ন উৎপন্ন হয়
4. উৎপন্নকগুলিকে সহজে পৃথক করা যায়	4. আয়নগুলি পৃথক করা প্রায় অসম্ভব
5. মাধ্যমেব প্রয়োজন হয়না	5. সাধাবর্ণতঃ মাধ্যম প্রয়োজন হয়, বিগলনেব ক্ষেত্রে তবল নিজেই নিজেব মাধ্যম হয়

ফ্যারাডের তড়িৎবিয়োজন সূত্র (Faraday's Laws of Electrolysis) :  
তড়িৎবিয়োজন পদার্থের মধ্য দিয়া তড়িৎ চালনার ফলাফল সম্পর্কে ব্যাপক গবেষণার ফলে 1832 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে তড়িতের পরিমাণ ও তড়িৎদ্বারে সংঘটিত রাসায়নিক ক্রিয়ার সম্পর্ক নির্ধারণ করিতে সক্ষম হন। তিনি তাঁহার গবেষণার ফলাফল দুইটি সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন, যাহা ফ্যারাডের তড়িৎবিয়োজন সূত্র নামে পরিচিত, যথা—

প্রথম সূত্র—কোন নির্দিষ্ট তড়িৎবিয়োজন পদার্থের ক্ষেত্রে, যে-কোন তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থসমূহের পরিমাণ ( $w$ ) সিস্টেমের মধ্য দিয়া প্রবাহিত তড়িতের পরিমাণ ( $Q$ ) এর সমানুপাতিক ( $w \propto Q \propto Ct$ ) হয়। [ $C$ =Current strength,  $t$ =Time]

দ্বিতীয় সূত্র—একই বর্তনীর অন্তর্ভুক্ত বিভিন্ন তড়িৎবিয়োজন পদার্থের ক্ষেত্রে, বিভিন্ন তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থসমূহের পরিমাণ উহাদের রাসায়নিক তুল্যাংক, অর্থাৎ তুল্যাংক-ভারের সমানুপাতিক হইয়া থাকে।

সাধারণতঃ ফ্যারাডে সূত্রকে চরম সত্য বলিয়া ধারণা করা হয় (যদিও বহু ব্যতিক্রম লক্ষিত হয়) এবং ব্যতিক্রমগুলি জ্ঞাত বা অজ্ঞাত পার্থ বিক্রিয়াভূত বলিয়া মনে করা হয়।

প্রথম সূত্রের ফলাফল : যেহেতু যে-কোন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের পরিমাণ ( $w$ ) প্রবাহিত তড়িতের পরিমাণের (অর্থাৎ, তড়িৎ-প্রবাহমাত্রা  $\times$  সময়, অর্থাৎ,  $Ct$ ) সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$w = z Ct \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16.1)$$

এই বিমুক্ত আয়নটির নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবকরাশি।  $C$  ও  $t$ -কে যথাক্রমে 'আম্পিয়ার' ও 'সেকেন্ড' এককে প্রকাশ করিলে যে কোন আয়নের  $z$  ধ্রুবকটির

মানকে উহার তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক ( electro-chemical equivalent ) বলা হয়। সুতরাং স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে,  $C=1$  অ্যাম্পিয়ার ও  $t=1$  সেকেন্ড হইলে  $w=z$  হইবে। অত্যাধিক বলা যাইতে পারে, কোনরূপ অবাস্তবিক পার্থ-বিক্রিয়া না ঘটিলে এক অ্যাম্পিয়ার তড়িৎ-প্রবাহ এক সেকেন্ডব্যাপী চালনা করিবার ফলে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের যত গ্রাম ওজন-পরিমাণ কোন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত হয়, তাহাই হইল ঐ পদার্থটির তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক।

দ্বিতীয় সূত্রের ফলাফল : প্রথম সূত্রের সহিত দ্বিতীয় সূত্রটির সমন্বয় করিলে তিনটি গুরুত্বপূর্ণ ফলাফল লক্ষ্য করা যায় : (i) প্রথমতঃ, রাসায়নিক বিভাজনের পরিমাণ যেহেতু রাসায়নিক তুল্যাংক ( দ্বিতীয় সূত্র ) ও তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক ( 16.1 নং সমীকরণ ) উভয়ের সহিতই সমানুপাতিক, অতএব লেখা যাইতে পারে—

$$\frac{A\text{-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z_A)}{B\text{-র তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z_B)} = \frac{A\text{-এর রাসায়নিক তুল্যাংক}}{B\text{-এর রাসায়নিক তুল্যাংক}} \dots (16.2)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{w_A}{w_B} = \frac{z_A}{z_B} = \frac{( \text{রাসায়নিক তুল্যাংক} )_A}{( \text{রাসায়নিক তুল্যাংক} )_B} \dots \dots (16.3)$$

(ii) দ্বিতীয়তঃ, A চিহ্ন দ্বারা কোন মোল বা যৌগ এবং B চিহ্ন দ্বারা হাইড্রোজেনকে বুঝানো হইলে 16.3 নং সমীকরণটিকে নিম্নলিখিতভাবে লেখা যাইতে পারে—

$$z_A = z(\text{হাইড্রোজেন}) \times A\text{-র রাসায়নিক তুল্যাংক} \dots \dots (16.4)$$

(iii) তৃতীয়তঃ, যেহেতু রাসায়নিক বিভাজনের পরিমাণ রাসায়নিক তুল্যাংকের সমানুপাতিক, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, তড়িৎবিশ্লেষণ দ্বারা এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ যে-কোন মোল বা যৌগ উৎপন্ন করিতে একই পরিমাণ তড়িৎ প্রয়োজন হইবে। এক গ্রাম-তুল্যাংক যে-কোন পদার্থ উৎপন্ন করিতে যে পরিমাণ তড়িৎ প্রয়োজন তাহাকে এক ফ্যারাডে-পরিমাণ তড়িৎ (one Faraday of electricity) বলা হয় ; ইহাকে F চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয় এবং ইহার মান 96,500 কুলম্ব্‌স্, অথবা 26.8 অ্যাম্পিয়ার ঘণ্টা।

যেহেতু এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ এক গ্রাম-তুল্যাংক পদার্থ উৎপন্ন করে, অতএব তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংকের সংজ্ঞা হইতে বুঝা যায় যে,

$$\text{তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংক } (z) = \frac{\text{রাসায়নিক তুল্যাংক}}{F} = \frac{\text{রাসায়নিক তুল্যাংক}}{96,500} (16.5)$$

তাত্ত্বিক ভিত্তিতে z-এর মান গণনা করিতে এই সমীকরণটি অত্যন্ত উপযোগী।

$$\text{সুতরাং, } z(\text{হাইড্রোজেন}) = 1/F = 1/96,500 \dots \dots (16.6)$$

উদাহরণ 1. সিলভারের তড়িৎরাসায়নিক তুল্যাংকের মান 0.001118 হইলে অক্সিজেনের ক্ষেত্রে উহার মান কত হইবে (Ag=108) ?

$$\frac{O_2\text{-র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক}}{Ag\text{-র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক}} = \frac{O_2\text{-র রাসায়নিক তুল্যাংক}}{Ag\text{-র রাসায়নিক তুল্যাংক}} = \frac{8}{108} = 0.0741$$

অর্থাৎ,  $O_2$ -র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক =  $0.001118 \times 0.0741 = 0.000828$ ।

উদাহরণ ২. তড়িৎের জলীয় দ্রবণে ৬.২ অ্যাম্পিয়ার মাত্রার তড়িৎ-প্রবাহ অর্ধ ঘণ্টা ধরিয়া চালনা করিলে কত ওজন-পরিমাণ কপার সঞ্চিত হইবে? ( $Cu=63.5$ )।

$H_2$ -র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক =  $1/96,500 = 0.0000104$  (সমী: 16.6)

$Cu$ -র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক = রাসায়নিক তুল্যাংক  $\cdot H_2$ -র তড়িৎবাসায়নিক তুল্যাংক  
 $= 31.75 \times 0.0000104$

$$\therefore W_{Cu} = Z_{Cu} \cdot C \cdot t = (31.75 \times 0.0000104) \cdot 6.2 \cdot (30 \times 60) \\ = 3.685 \text{ গ্রাম।}$$

উদাহরণ ৩. কপার তড়িৎদ্রাব্যুক্ত কপার সালফেট দ্রবণ ও প্লাটিনাম তড়িৎদ্রাব্যুক্ত সিলভার নাইট্রেট দ্রবণপূর্ণ দুইটা কোয়েল মধ্যে দিয়া একই মাত্রার তড়িৎ-প্রবাহ চালনা করা হইল। দ্বিতীয় কোয়েলটিতে যে সময়ে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় ৪০ সি, সি, অক্সিজেন সঞ্চিত হইতেছে, সেই সময়ে অগ্ন্যন্ত তড়িৎবাসায়নমুঠের ওজনের ত্রাস বা সূত্র গণনা কর ( $Ag=108$ ,  $Cu=63.5$ )।

১৬.৩ নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_1}{(\text{বাসায়নিক তুল্যাংক})_2}, \text{ অর্থাৎ, } w_1 = w_2 \times \frac{(\text{রাসায়নিক তুল্যাংক})_1}{(\text{বাসায়নিক তুল্যাংক})_2}$$

যেহেতু ২২.৪ লিটার অক্সিজেনের ওজন ১ মোল, অর্থাৎ ৩২ গ্রাম, অতএব ৪০ সি, সি, অক্সিজেনের ওজন  $(32 \div 40) = 22,400 \times 0.0571$  গ্রাম।

$\therefore$  উৎপন্ন সিলভারের ওজন  $0.0571 \times (108/8) = 0.778$  গ্রাম।

$\therefore$  উৎপন্ন কপারের ওজন  $0.0571 \times (31.75/8) = 0.228$  গ্রাম।

$\therefore$  দ্রবীভূত কপারের ওজন = উৎপন্ন কপারের ওজন = ০.২২৮ গ্রাম।

উদাহরণ ৪. প্রতি সেকেন্ডে ১ সি, সি, হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন করিতে আনুমানিক কত মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ প্রয়োজন?

এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ (অর্থাৎ, ২৬.৮ অ্যাম্পিয়ার-ঘণ্টা) দ্বারা এক গ্রাম-তুল্যাংক হাইড্রোজেন (অর্থাৎ, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায়  $\frac{1}{2} \times 22.4 = 11.2$  লিটার) উৎপন্ন হয়। সুতরাং সাধারণ তাপমাত্রার প্রতি লিটার গ্যাসের জন্য আনুমানিক ২ অ্যাম্পিয়ার-ঘণ্টা তড়িৎ প্রয়োজন। এখন, প্রতি সেকেন্ডে ১ সি, সি,-র অর্ধ প্রতি ঘণ্টায় ৩.৬ লিটার, অতএব, প্রতি সেকেন্ডে ১ সি, সি, হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন করিতে হইলে মোটামুটিভাবে  $3.6 \times 2 = 7.2$  অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ প্রয়োজন হইবে।

**ফ্যারাডে সূত্রের তাৎপর্য (Significance of Faraday's Laws) :**  
 ফ্যারাডে সূত্রের সর্বাধিক লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য এই যে, তড়িৎবিচ্ছেদনের পরিমাণ কেবলমাত্র তড়িৎের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল; সুতরাং, পাত্র বা তড়িৎদ্রাব্যের আকার, তাপমাত্রা, চাপ, বিভবপ্রভেদ, তড়িৎ-প্রবাহমাত্রা অথবা অণু কোন বিষয় না জানিলেও চলে, কেবল উৎপন্ন পদার্থের রাসায়নিক তুল্যাংক ও কত পরিমাণ

তড়িৎ চালনা করা হইরাছে তাহা জানাই যথেষ্ট। পরবর্তী আনের আলোকে সমীকরণটির এই চমৎকারিত্ব অতি সহজেই বোধগম্য হয়। যথা—এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ যে-কোন একষোড়ী মোলে  $N$  (অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা)-সংখ্যক পরমাণু থাকে এবং যে-কোন একষোড়ী আয়নের আধান ইলেকট্রনের আধান,  $e$ -এর সমান। সুতরাং, যেহেতু এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ চালিত করিলে যে-কোন পদার্থের এক গ্রাম-তুল্যাংক উৎপন্ন হয়, অতএব—

$$F = N \times e \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16.7)$$

যেহেতু  $e$ -এর মানকে একক আধান (unit charge) বলা হয়, অতএব, 1 ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িতে একক আধানের সংখ্যা এক মোল পদার্থের অণু-সংখ্যার সমান। এই কারণে এক ফ্যারাডেকে ( $F$ ) এক মোল তড়িৎ বলা যাইতে পারে।

**তড়িৎ-প্রবাহের কার্যকারিতা (Current Efficiency) :** কোন তড়িৎ-বিচ্ছেষণ পদ্ধতিতে প্রকৃত উৎপাদনমাত্রা ও ফ্যারাডে সূত্রের ভিত্তিতে গণনাকৃত উৎপাদন-মাত্রার অনুপাতকে তড়িৎপ্রবাহের কার্যকারী অংশ বা কার্যক্ষমতা (Efficiency) বলা হয়। বিভিন্ন প্রয়োগপদ্ধতিতে নানাপ্রকার অব্যাহিত পার্থক্যের জন্য তড়িৎপ্রবাহের কার্যকারী অংশের মান ভািতিক মান হইতে কম হয় ; যেমন — তড়িৎ বিচ্ছেষণ দ্বারা ধাতব কপ'রের বিশুদ্ধীকরণ প্রক্রিয়ার উহার মান শতকরা প্রায় 92 ভাগ, কিন্তু ক্যাব-ক্লোরিন কোষের ক্ষেত্রে উহার মান শতকরা 50 হইতে 100 ভাগ পর্যন্ত হইতে পারে।

**আপেক্ষিক পরিবাহিতা (Specific Conductivity) :** বিভিন্ন পদার্থের বৈদ্যুতিক রোধের পারস্পরিক তুলনার উদ্দেশ্যে আপেক্ষিক রোধ সংক্রান্ত ধারণার উদ্ভব ঘটিয়াছে। কোন একক ঘনকের (unit cube) বিপরীত তলদ্বয়ের মধ্যে বৈদ্যুতিক রোধ ( $R$ )-এর মানকে ঘনকটির উপাদানের আপেক্ষিক রোধ (specific resistance) বলা হয়। রোধের অন্তোন্তককে বলে পরিবাহিতা ; সুতরাং, আপেক্ষিক রোধের ( $\rho$ ) অন্তোন্তককে বলা হয় আপেক্ষিক পরিবাহিতা (specific conductance,  $\kappa = 1/\rho$ )। এই গ্রন্থে তড়িৎবিচ্ছেদ পদার্থের দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে  $\kappa$  (ক্যাপা) চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হইরাছে এবং ইহার 1 একক হইল প্রতি সে. মি./ও.স্.ম্, অর্থাৎ মোহ/সে. মি (mho/cm) (উদাহরণ 5 দ্রষ্টব্য)। mho হইল ohm-এর উল্টা বানান।

উদাহরণ 5. 1.5 সে. মি. দূর্গ প্রহছেদবৃত্ত ও 0.72 সে. মি. পারস্পরিক দূরত্বে রক্ষিত দুইটি তড়িৎ-দ্বারের মধ্যে দশমাংশ-নর্মাণ সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ রাখিলে দেখা যায়, উহার বৈদ্যুতিক রোধ 52.4 ও.স্.ম্। দ্রবণটির আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা কর।

পরিবাহীৰ আকাৰ ও উহাৰ বৈদ্যুতিক বোৰেৰ সম্পৰ্ক নিম্নৰূপ (পদার্থবিদ্যাৰ পুস্তক দ্রষ্টব্য) :

$$\text{বোধ} = \text{আপেক্ষিক বোধ} \times \frac{\text{দৈর্ঘ্য}}{\text{ক্ষেত্রফল}} \dots \dots \dots (16.8)$$

$$\text{সমীকরণে প্রদত্ত মান বসাইলে আমরা পাই : } 52.4 = \text{আপেক্ষিক বোধ} \cdot \frac{0.72}{1.5 \times 1.5}$$

$$\text{অর্থাৎ, আপেক্ষিক বোধ} = \frac{52.4 \cdot 1.5 \times 1.5}{0.72} \text{ ওহ্ম-স.মি (}\Omega\text{-cm)}$$

$$\text{অর্থাৎ, আপেক্ষিক পরিবাহিতা, } k = 1/\text{আপেক্ষিক বোধ} = 0.0061 \text{ মোহ/সে.মি, (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

**তুল্যাংক পরিবাহিতা (Equivalent Conductivity) :** বিভিন্ন ভড়িংবিলেপ্য পদার্থের পরিবাহিতার পারস্পরিক তুলনাব উদ্দেশ্যে উহাদের আপেক্ষিক পরিবাহিতার বদলে তুল্যাংক পরিবাহিতা ব্যবহার করা হয় ; ইহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ :

কোন ভড়িংবিলেপ্য পদার্থটির দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা ( $\kappa$ ) এবং দ্রবণটির যত আয়তনে ( $V_{cc}$ ) এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ ভড়িংবিলেপ্য পদার্থ দ্রবীভূত আছে — ইহাদের গুণফলকে ঐ দ্রবণটির তুল্যাংক পরিবাহিতা বলা হয় ।

$$\text{অতএব, তুল্যাংক পরিবাহিতা, } \iota = \kappa V = \frac{\kappa \times 1000}{c} \dots \dots (16.9)$$

এই সমীকরণে  $\kappa$  হইল  $c$  গাঢ়তাবিশিষ্ট ( $c$  গ্রাম-তুল্যাংক প্রতি লিটারে) দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা । এই সমীকরণটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং গাণিতিক সমস্যা সমাধানে যথেষ্ট উপযোগী ।

**তুল্যাংক পরিবাহিতার বিকল্প সংজ্ঞা :** এক গ্রাম-তুল্যাংক পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট ভড়িংবিলেপ্য পদার্থ যে দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থান আছে, তাহাকে এক সে. মি. দূরবর্তী দুইটি সমান্তরাল সমান্তরাল ভড়িংঘোরের মধ্যে রাখিলে দ্রবণটির পরিবাহিতার মানকে ভড়িংবিলেপ্য পদার্থটির তুল্যাংক পরিবাহিতা বলে । অবশ্য খুব বড় দুইটি ভড়িংঘোর কল্পনা করা প্রয়োজন এবং সেই অবস্থান এই দুইটি সংজ্ঞা যে অভিন্ন তাহা সহজেই উপলব্ধি হয় ।

**মোলার পরিবাহিতা :** আজকাল গ্রাম-তুল্যাংকের বদলে সংকেত ওজন কিম্বা মোল ব্যবহারের দিকে ঝোক বেশী, সুতরাং উপরোক্ত সংজ্ঞার ও সমীকরণে (সমী 16.9) গ্রাম-তুল্যাংকের বদলে মোল পরিমাণ (  $\iota$  সংকেত-ওজন ) ব্যবহার করা হয় ও তাহার ফলে মোলার পরিবাহিতা (  $\mu$  ) পাওয়া যায় । যে সকল ভড়িংবিলেপ্যের তুল্যাংক ওজন ও সংকেত ওজন সমান, তাহাদের মোলার পরিবাহিতা ও তুল্যাংক পরিবাহিতার মান এক ।





হয়, অর্থাৎ প্রতিটি বিভেদ-স্তরের মধ্য দিয়া যাত্রা তিনটি ক্যাটার্সন নিষ্কাশিত হয় ; এই অবস্থা 89-II নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। যেহেতু স্রবণের প্রতিটি অংশকে নিষ্কাশিত হইতে হইবে, অতএব শুধু যে ক্যাথোডে তিনটি ক্যাটার্সন আধানমুক্ত (discharged) হইবে তাহা নহে, অ্যানোড অংশে যে তিনটি অ্যানায়ন সম্ভাব্যবাহী অবস্থায় পড়িয়া থাকিবে তাহারও অ্যানোডে আধানমুক্ত হইবে। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, অ্যানায়নগুলি গতিশীল না হইলেও ক্যাথোডে ক্যাটার্সনের দ্বারা অ্যানোডেও অ্যানায়নসমূহ অবশ্যই আধানমুক্ত হইবে। উপরন্তু লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ক্যাথোড অংশে তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থটির গাঢ়ত্বের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে নাই, কেবলমাত্র অ্যানোড অংশে গাঢ়ত্বের কিছুটা হ্রাস ঘটিয়াছে।

এখন, মনে করা যাক, দুই প্রকার আয়নই সমবেগে গতিশীল হয় ; এই ক্ষেত্রে, যে সময়ে, ধরা যাক, দুইটি অ্যানায়ন অ্যানোডের প্রতি চালিত হইয়া বিভেদ-স্তল অতিক্রম করে সেই সময়ে দুইটি ক্যাটার্সনও উহার বিপরীত দিকে ক্যাথোডের প্রতি অগ্রসর হইবে। এই অবস্থা 89-III নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ক্ষেত্রে প্রতিটি তড়িৎদ্বারের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব সম-মাত্রায় হ্রাস পাইয়া থাকে, এবং প্রতিটি তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের সংখ্যা পরস্পর সমান এবং ক্যাটার্সন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সহিত সমানুপাতিক।

এখন, ধরা যাক, ক্যাটার্সনগুলি গতিবেগ অ্যানায়নের গতিবেগের দ্বিগুণ। এই ক্ষেত্রে, যে সময়ে দুইটি অ্যানায়ন বিভেদস্তল অতিক্রম করিয়া অ্যানোডের প্রতি চালিত হইবে, সেই সময়ে চারটি ক্যাটার্সন উহার বিপরীতদিকে অগ্রসর হইবে। এই অবস্থা 89-IV নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, প্রতিটি তড়িৎদ্বারে সমসংখ্যক আয়ন বিমুক্ত হইতেছে এবং উহা ক্যাটার্সন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সমানুপাতিক; কিন্তু অ্যানোডের চতুষ্পার্শ্বে গাঢ়ত্ব হ্রাসের মান ক্যাথোডের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব হ্রাসের দ্বিগুণ।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত হই :

(ক) তড়িৎবিশ্লেষণকালে বিভিন্ন তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত আয়নের পরিমাণ পরস্পর ভুল্যাক অনুপাতে থাকে, এবং উহা আয়নগুলির আপেক্ষিক গতিবেগের উপর কিছুমাত্র নির্ভরশীল নহে, কিন্তু ক্যাটার্সন ও অ্যানায়নের গতিবেগের যোগফলের সমানুপাতিক।

(খ) কোন নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বারের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাসের মান

ঐ তড়িৎপ্রবাহের বিপরীত দিকে চলমান আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক, অর্থাৎ,

$$\frac{\text{ক্যাথোডের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাস}}{\text{অ্যানোডের নিকটবর্তী অঞ্চলের গাঢ়ত্ব হ্রাস}} = \frac{\text{অ্যানায়নের গতিবেগ}}{\text{ক্যাটায়নের গতিবেগ}} \quad \frac{v}{u} \dots (16.10)$$

আর একটি লক্ষণীয় বিষয় এই যে, দ্রবণের মধ্যবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্বের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না, কেবলমাত্র তড়িৎপ্রবাহের নিকটবর্তী অঞ্চলে গাঢ়ত্ব পরিবর্তিত হইয়া থাকে।

**পরিবহনাংক (Transport Numbers) :** পূর্ববর্তী বিভাগে দেখানো হইয়াছে যে, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের গতিবেগ অসমান হওয়ার দরুণ উহার। মোট তড়িৎ-প্রবাহের সমান ভগ্নাংশ বহন করে না। কোন নির্দিষ্ট দ্রবণের আয়ন মোট তড়িৎ-প্রবাহের যে ভগ্নাংশ বহন করে, তাহাকে ঐ আয়নের পরিবহনাংক (Transport Number) বলা হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, যে-কোন আয়নের পরিবহনাংক উহার গতিবেগের সমানুপাতিক। সুতরাং, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের পরিবহনাংক ও গতিবেগ যদি যথাক্রমে  $t_+$  ও  $t_-$  এবং  $u$  ও  $v$  হয়, তাহা হইলে  $t_+ \propto u$ ;  $t_- \propto v$ ; সুতরাং,

$$t_+ = \frac{u}{u+v} \quad t_- = \frac{v}{u+v} \quad (16.11)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad \dots (16.12)$$

পরিবহনাংক হইতে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আপেক্ষিক গতিবেগের একটি মোটামুটি ধারণা করা যাইতে পারে; তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে আয়ন দুইটির গতিবেগ পরস্পর সমান হইতে চেষ্টা করে। উপরোক্ত তালিকাটি হইতে দেখা যাইতেছে, HCl দ্রবণে ক্লোরাইড আয়ন অপেক্ষা হাইড্রোজেন আয়নের গতিবেগ এত বেশী যে হাইড্রোজেন আয়নগুলি তড়িৎপ্রবাহের চার-পঞ্চমাংশেরও বেশি তড়িৎ পরিবহন করে। অনুক্রমভাবে, KOH দ্রবণে মোট তড়িৎপ্রবাহের প্রায় তিন-চতুর্থাংশ হাইড্রক্সিল আয়নসমূহের সাধ্যমে পরিবাহিত হয়।

তড়িৎসিমেয়া পদার্থ N/10 দ্রবণ	ক্যাটায়নের পরিবহনাংক, 18°C
HCl.	0.835
KOH	0.265
LiCl	0.313
KCl	0.495
CuSO <sub>4</sub>	0.471
AgNO <sub>3</sub>	0.373
CdI <sub>2</sub>	0.710

**পরিবহনাংকের পরীক্ষামূলক নির্ধারণ (Experimental Determination of Transport Numbers) :** পরিবহনাংক নির্ধারণের দুইটি পদ্ধতি আছে—**হিটর্ক পদ্ধতি (Hittorf's Method)** ও **চলমান সীমারেখা পদ্ধতি (Moving**

ব্যবহৃত যন্ত্রসম্ভার একটি নকশা 91 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইতেছে। ইহা বস্তুতঃ-  
গন্ধে নিত্যই সাধারণ হাইটোন-ড্রিজ মাত্র যাহার উপরোক্ত রূপ সংশোধন করা

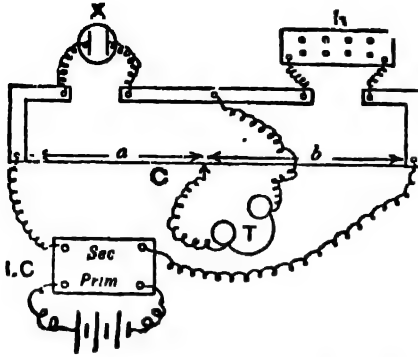


Fig. 91—দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ধারণ

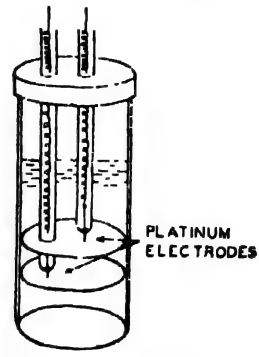


Fig. 92—পরিবাহিতা কোষ

হইয়াছে। বিশেষ ধরণের কোষে রক্ষিত ভড়িৎবিদ্যুৎ দ্রবণটিকে X চিহ্নিত স্থানে রাখা হয় এবং R চিহ্নিত স্থানে রাখা হয় একটি পরিবর্তনীয় রোধ। ক্ষুদ্র ব্যাটারী দ্বারা পরিচালিত একটি আবেশকুণ্ডলী হইতে প্রতি সেকেন্ডে সাধারণতঃ 500—1000 চক্র (cycles per second) মাত্রার পরিবর্তী ভড়িৎপ্রবাহ পাঠান হয়। একটি প্লাটিনাম তার-কে (ab) মিলিমিটারে অংশাক্রিত একটি স্কেল বরাবর টান-টানভাবে বিস্তৃত করা হয়। টেলিফোনের একটি প্রান্তকে দ্রবণ (X) ও প্রমাণ রোধের (R) মাঝামাঝি একটি ক্ষুদ্র-র সহিত সংযুক্ত করা হয় এবং টেলিফোনের অপর প্রান্তটিকে প্লাটিনাম তারটির উপর অবাধে চলাচল করাইবার যান্ত্রিক ব্যবস্থা থাকে। অনেক সময়, আবেশকুণ্ডলী ও টেলিফোনের পারস্পরিক অবস্থানের অদলবদল করা হয়। বর্তনী সম্পূর্ণ করা হইলে টেলিফোনে এক বিশেষ প্রকার কনকন্-শঙ্ক পাওয়া যায়। তখন প্লাটিনাম তারটির উপর টেলিফোনের সংযোগবিন্দুটি ধীরে ধীরে সরাইয়া অবশেষে এমন স্থানে আনা হয় যখন টেলিফোনের শব্দ সবচেয়ে কম হয়। এই অবস্থায় স্কেল হইতে a ও b দৈর্ঘ্যদ্বয়ের পরিমাপ করা হয় এবং নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে দ্রবণের রোধ, R, গণনা করা হয় :

$$\frac{\text{দ্রবণের রোধ, } R}{\text{প্রমাণ রোধ, } R_x} = \frac{a}{b} \quad \dots \quad (16.13)$$

দ্রবণের পরিবাহিতা যেহেতু তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে অতিদ্রুত বৃদ্ধি পায় (প্রতি ডিগ্রীর জন্য শতকরা প্রায় দুই ভাগ), অতএব কোষটিকে স্থির-তাপমাত্রার গাছে (Thermostat bath) রাখিতে হইবে। উপরন্তু, এই পরীক্ষাকালে দুই-বার-পাতিত জল (যাহাকে পরিবাহিতা জল, conductivity water বলা হয়) ব্যবহার করা প্রয়োজন।

পরিবাহিতা নির্ণয়ের এইরূপ পরীক্ষার বহু বিভিন্ন ধরনের কোষ ব্যবহার করা হইয়া থাকে : 92 নং চিত্রে একটি সাধারণ কোষের নকশা দেখানো হইয়াছে। এই কোষে চোঙ আকৃতির একটি পাত্রে তড়িৎদ্বার হিসাবে দুইটি প্লাটিনাম পাত ব্যবহার করা হয়। ইহার তড়িৎদ্বারদ্বয়ের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল যথেষ্ট বেশী এবং প্লাটিনিক ক্রোরাইড দ্রবণেব তড়িৎবিশ্লেষণ দ্বারা উহাদের উপর প্লাটিনাম স্নায়কের আন্তরণ দেওয়া হয়। কঁচনলের মধ্য দিয়া প্রবিক্ত দুইটি প্লাটিনাম তারের মাধ্যমে বৈদ্যুতিক সংযোগ করা হয় এবং অনেক ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার দুইটির পারস্পরিক দূরত্ব প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তন করিবার ব্যবস্থা থাকে।

পরীক্ষার ফলাফল হইতে আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা ( Calculation of Specific Conductivity from Experimental Data ) : তড়িৎদ্বারদ্বয়ের ক্ষেত্রফল ও উহাদের পারস্পরিক দূরত্ব জানা থাকিলে দ্রবণের রোধ,  $R$ -এর পরীক্ষামূলক মান হইতে উহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা করা যাইতে পারে ( 5 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য )। কিন্তু সাধারণতঃ প্রত্যেক কোষের নিজস্ব কোষ-ক্রবক ( cell constant ) প্রথমে নির্ধারণ করা হয়, কারণ কোষ-ক্রবক ও পরীক্ষাপ্রাপ্ত পরিবাহিতার গুণফলই হইল আপেক্ষিক পরিবাহিতা।

আপেক্ষিক পরিবাহিতা ( $\kappa$ ) = পরীক্ষাক পরিবাহিতা ( $1/R$ )  $\times$  কোষ-ক্রবক ( $K$ ) ... (16.14)

যদিও কোষ-ক্রবকের ভািতিক মান  $= l/A$  ( 19 নং প্রস্তমালা দ্রষ্টব্য ) কিন্তু সাধারণতঃ ইহা প্রমাণমাত্রার কোন দ্রবণের ( ধরা যাক,  $N/50$   $KCl$  দ্রবণের ) পরিবাহিতা পরীক্ষামূলক পরিমাপ দ্বারা নির্ণয় করা হয়, কারণ বিজ্ঞানী কোহলরাউন্ট এই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা পূর্বেই অতি নিখুঁতভাবে নির্ণয় করিয়াছেন ;  $25^\circ C$  তাপমাত্রার  $\kappa = 0.002768$  মে/স. মি.।

$N/50$   $KCl$  দ্রবণের পরীক্ষালক রোধ যদি  $R_1$  হয়, তাহা হইলে 16.14 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই : কোষ-ক্রবক,  $K = R_1 \times 0.002768$ । এইভাবে কোষ-ক্রবকের মান জানিবার পর যে-কোন দ্রবণের পরীক্ষালক পরিবাহিতা,  $1/R$  ( যেহেতু দ্রবণের রোধ হইল  $R$  ও পরিবাহিতা  $1/R$  ) হইতে উহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা 16.14 নং সমীকরণের সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

$$\therefore \kappa = K \times \frac{1}{R} = K \times \frac{b}{a} \times \frac{1}{R_x} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16.15)$$

বিশেষ দ্রষ্টব্য :—16.14 নং সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, কোষ-ক্রবকের মান যত কম হইবে, পরীক্ষালক পরিবাহিতা তত বেশী হইবে। সুতরাং, দুই তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে এমন কোষ ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার কোষ-ক্রবকের মান অপেক্ষাকৃত কম।

দ্রবণের লঘুতার সহিত পরিবাহিতার পরিবর্তন (Variation of Conductivity with Dilution) : বিজ্ঞানী কোহলরাউন্স কয়েকটি ডিফিউজিওন পদার্থের বিভিন্ন মাত্রার লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা,  $\kappa$  ও তুল্যাংক পরিবাহিতা,  $\Lambda$  নির্ণয় করেন। তাঁহার পরীক্ষাগত ফলাফল ( $18^\circ\text{C}$ ) নিচের তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

নমুনাটি	আপেক্ষিক পরিবাহিতা, $\kappa$ ( $18^\circ\text{C}$ )			তুল্যাংক পরিবাহিতা, $\Lambda$		
	KCl	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	KCl	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
1.0	0.0982	0.0412	0.00132	98.2	41.2	1.32
0.5	0.05115	0.0247	0.001005	102.3	49.4	2.01
0.1	0.01119	0.00611	0.00024	111.9	61.1	2.30
0.01	0.001225	0.000702	0.000143	122.5	70.2	14.3
0.001	0.0001276	0.0000752	0.000041	127.6	75.2	41.0
0.0001	0.0000129	0.00000768	0.0000107	129.5	76.8	107.0

(i) আপেক্ষিক পরিবাহিতা : খুব বেশী গাঢ় নহে এইরূপ দ্রবণের ক্ষেত্রে মৃদু ও তীব্র উভয় প্রকার ডিফিউজিওন পদার্থের আপেক্ষিক পরিবাহিতা লঘুতার (Dilution) সহিত ক্রমশঃ হ্রাস পায় (তালিকা দ্রষ্টব্য)। এই হ্রাসের প্রধান কারণ হইল প্রতি একক আয়তনে মোট আয়নের সংখ্যা হ্রাস। মৃদু ডিফিউজিওন ক্ষেত্রে অবশ্য লঘুতা বৃদ্ধি করিলে অধিক বিরোজনহেতু মোট আয়ন সংখ্যা কিছুটা বৃদ্ধি পায় কিন্তু তাহা লঘুতার মাত্রার তুলনায় অনেক কম; সুতরাং আপেক্ষিক পরিবাহিতা হ্রাস পায়। তীব্র ডিফিউজিওন পদার্থের ক্ষেত্রে অবশ্য বিরোজন মাত্রা পরিবর্তনের প্রশ্ন উঠে না। আন্তঃ-আয়নের আকর্ষণ (পৃঃ ৩৭৮) হ্রাসের ফলে কিছু জটিলতা সৃষ্টি হয় এবং পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাওয়ার ঝোঁক হয়; কিন্তু এক্ষেত্রেও মোট ফলাফল হইল লঘুতার সহিত (with dilution) আপেক্ষিক পরিবাহিতার হ্রাস।

(ii) তুল্যাংক পরিবাহিতা : দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করা হইলে যদিও আপেক্ষিক পরিবাহিতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কিন্তু পক্ষান্তরে তুল্যাংক পরিবাহিতা ক্রমশঃ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় এবং অবশেষে কোন একটি স্থির মানে উপনীত হয়; লঘুতা আরও বৃদ্ধি করিলে তুল্যাংক পরিবাহিতার মানের আর কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না (Fig. 93)। তুল্যাংক পরিবাহিতার এই চরম মানকে অসীম লঘুতার তুল্যাংক পরিবাহিতা (equivalent

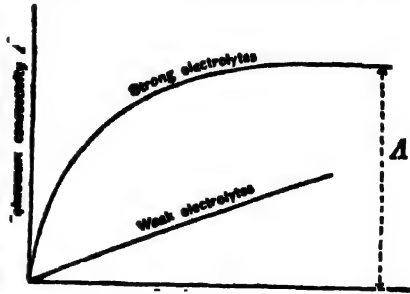


Fig. 93—লঘুতার সহিত তুল্যাংক পরিবাহিতার পরিবর্তন।

conductance at infinite dilution) বলা হয়; ইহার সংকেত  $\Lambda_0$ । তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষণ পদার্থের ক্ষেত্রে  $\Lambda_0$  পরীক্ষার দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় (পৃঃ ৩৬৫) কিন্তু মৃদু তড়িৎবিশ্লেষের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পরীক্ষাগত অসুবিধার জন্য এই মান পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করা সম্ভব নহে এবং উহা সাধারণতঃ কোহলরাউন্স সূত্র হইতে গণনা করা হয় (উদাহরণ ৭ দ্রষ্টব্য)।

পরিবাহিতার মান হইতে বিশ্লেষণ-মাত্রা গণনা (Degree of Dissociation from Conductivity Data) : যে-কোন দ্রবণের পরিবাহিতা তিনটি বিষয়ের উপর নির্ভরশীল, যথা (i) আয়নের মোট সংখ্যা, (ii) আয়নের আধান বা যোজ্যতা ও (iii) আয়নের গতিবেগ। সুতরাং, কোন নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের ক্ষেত্রে, লঘুতার সহিত তুল্যাংক পরিবাহিতা পরিবর্তনের মূল কারণ হইল মোট আয়ন সংখ্যার পরিবর্তন, কারণ বিজ্ঞানী আর্নহাইমিয়াস অনুমান করেন যে, লঘুতার সহিত আয়নের গতিবেগের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটে না। তুল্যাংক পরিবাহিতা যেহেতু মোট আয়ন-সংখ্যার সমানুপাতিক, এবং সম্পূর্ণ বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে তুল্যাংক পরিবাহিতার মান  $\Lambda_0$ , অতএব লেখা যাইতে পারে :

$$\text{আর্নহাইমিয়াস সমীকরণ : } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16.16)$$

উল্লিখিত সমীকরণে, যে দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান  $\Lambda$  তাহার ক্ষেত্রে দ্রবীভূত তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থটির বিশ্লেষণ-মাত্রার মান  $\alpha$ । মৃদু তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের বিশ্লেষণ-মাত্রা,  $\alpha$  গণনার এই সমীকরণটি প্রায়শই ব্যবহার করা হইয়া থাকে। অবশ্য, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটির ব্যবহার অর্থহীন (পরবর্তী অনুচ্ছেদ ও সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য) এবং এই কারণে এই সকল ক্ষেত্রে 16.16 নং সমীকরণের ভিত্তিতে গণনাকৃত  $\alpha$ -এর মানকে পরিবাহিতা অনুপাত (Conductance Ratio) নামে অভিহিত করাই যুক্তিসঙ্গত।

তীব্র তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থ (Strong Electrolytes) : সোডিয়াম ক্লোরাইডের কেলাস  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের সুবিশুদ্ধ সমন্বয়ে গঠিত (১০১ পৃষ্ঠা)। এইরূপ কেলাসকে জলের সংস্পর্শে আনিলে উহা জলে দ্রবীভূত হইয়া আয়ন উৎপন্ন করে। যে মূলখণ্ড-শক্তির প্রভাবে কেলাসের অভ্যন্তরে আয়নসমূহ পরস্পর দৃঢ়সংবদ্ধ থাকে আয়নসমূহের জল-সংযোজন শক্তি (hydration energy) তাহাব অধিক বলিয়াই এইরূপ ঘটে। উপরন্তু, জলের তড়িৎ মাধ্যম ধ্রুবক (dielectric constant) যথেষ্ট বেশী বলিয়া উহার প্রভাবে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নসমূহের পারস্পরিক আকর্ষণ বল যথেষ্ট হ্রাস পায়। সুতরাং, দ্রবণে কেবল  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়ন থাকে।

$\sqrt{c}$ -র সহিত রিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যায় (৭৪ নং চিত্র) এবং এই রেখাটি গাঢ়ত্ব-অক্ষকে যে বিন্দুতে ছেদ করে তাহাটাই হইল অসীম লঘুতার তুল্যাংক পরিবাহিতার মান  $\Lambda_0$ । অত্যাভাবে বলা যাইতে পারে, অতি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে,  $\Lambda$  ও  $c$ -র সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}, \quad \dots (16.18)$$

ভীত ভড়িৎবিলেপন পদার্থের ক্ষেত্রে  $\Lambda$  ও  $\sqrt{c}$ -র পারস্পরিক লেখটিকে শূন্য গাঢ়ত্ব পর্যন্ত প্রসারিত করিয়া পরীক্ষামূলক ভাবে  $\Lambda_0$ -র মান নির্ধারণ করা যায়। অবশ্য, যুহু ভড়িৎ-বিলেপন পদার্থের ক্ষেত্রে  $\Lambda_0$ -র মান এই ধরণের কোন প্রান্তিক চরম মানে উপনীত হয় না; অ্যাসেটিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে ৭৪নং চিত্র হইতে ইহা স্পষ্ট বুঝা যায়। সুতরাং, যুহু ভড়িৎবিলেপন পদার্থের  $\Lambda_0$  পরীক্ষা দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা সম্ভব নহে, উহার মান কোহলরাউই-সূত্রের সাহায্যে পরোক্ষভাবে গণনা করা হয় (৭ নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

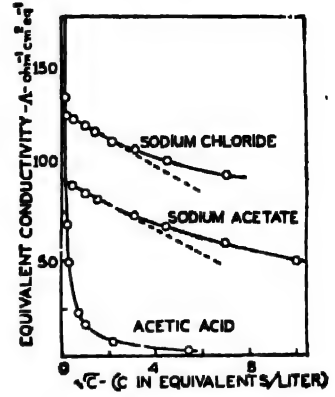


Fig. 94— $\sqrt{c}$ -র দিপবীতে  $\Lambda$ -ব প্রসাং

আয়নীয় পরিবাহিতা  $\lambda_+$  ও  $\lambda_-$  : স্পষ্টতই বুঝা যায় যে, আয়নীয় পরিবাহিতা,  $\lambda_+$  এবং  $\lambda_-$ -এর মান আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক।

$$\therefore \lambda_+ \propto u; \lambda_- \propto v$$

$$\therefore \text{পরিবহনাংক, } t_+ = \frac{u}{u+v} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad \dots (16.18)$$

$$\text{অর্থাৎ, } [t_+ = t. \Lambda_0]; \text{ অনুরূপভাবে } [\lambda_- = t. \Lambda_0] \quad \dots (16.19)$$

সুতরাং কোন নির্দিষ্ট ধরণের আয়নীয় পরিবাহিতা উহার পরিবহনাংক ও অসীম লঘুতার তুল্যাংক পরিবাহিতার ( $\Lambda_0$ ) গুণফল মাত্র। আয়নীয় পরিবাহিতা গণনার উল্লিখিত সমীকরণের অভ্যন্ত প্রয়োজনীয়। নিম্নলিখিত তালিকার ২৫°C তাপমাত্রার কয়েকটি আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতার মান প্রদত্ত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, অত্যন্ত আয়নের ভুলনার  $H^+$  ও  $OH^-$  আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা অনেক বেশী, কারণ এই ক্ষেত্রে স্বাভাবিক আয়ন পরিবহন পদ্ধতির (হিটক' পদ্ধতি) পরিবর্তে প্রোটন-উল্লম্বন পদ্ধতির (proton jump mechanism) সাহায্যে দ্রবণের মধ্য দিয়া ভড়িৎ প্রবাহিত হইয়া থাকে।



আয়নের প্রকৃত গতিবেগ ( আয়নীয় সচলতা ) Absolute Velocity of Ions ( Ionic Mobility ) : প্রতি সেন্টিমিটারে এক ভোল্ট বিভবপ্রভেদের মধ্য

ক্যাটায়ন	$\lambda$ , mhos cm <sup>2</sup>	আয়নীয় সচলতা cm <sup>2</sup> /sec. volt	অ্যানায়ন	$\lambda$ , mhos cm <sup>2</sup>	আয়নীয় সচলতা cm <sup>2</sup> /sec. volt
H <sup>+</sup>	349.8	$362 \times 10^{-4}$	OH <sup>-</sup>	197.6	$205 \times 10^{-4}$
K <sup>+</sup>	73.5	7.6 "	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$	79.8	$8.3 \times 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.4	7.6 "	Cl <sup>-</sup>	76.3	7.9 "
Ag <sup>+</sup>	61.9	6.4 "			
Ca <sup>++</sup>	59.5	6.2 "	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4	7.4 "
Mg <sup>++</sup>	53.1	5.5 "	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5	4.6 "
Na <sup>+</sup>	50.1	5.2 "	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9	4.2 "

দিয়া কোন আয়ন প্রতি সেকেন্ডে যত সেন্টিমিটার দূরত্ব অতিক্রম করে, তাহাই হইল আয়নটির প্রকৃত গতিবেগ বা আয়নীয় সচলতা। সুতরাং, উহার একক : সে. মি. / সেকেন্ড / ভোল্ট / সে. মি. ), অর্থাৎ বর্গ সে. মি. / সেকেন্ড-ভোল্ট। যেহেতু কোন নির্দিষ্ট ধরণের আয়ন যে পরিমাণ ভাঙি বহন করে তাহা আয়নীয় পরিবাহিতা  $\lambda$ -র সমানুপাতিক, এবং আয়নের প্রকৃত গতিবেগ,  $U$  বা  $V$ -এরও সমানুপাতিক, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে,  $\lambda$  আয়নের গতিবেগের সমানুপাতিক। তাত্ত্বিক বিচারের প্রমাণ করা গিয়াছে যে, আনুপাতিক ধ্রুবকটির ( proportionality constant ) মান হইল  $F$  ( ফ্যারাডে )। সুতরাং, ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের প্রকৃত গতিবেগকে যথাক্রমে  $U$  ও  $V$  ধরা হইলে এবং এক ফ্যারাডে (96,500 কুলম্ব ) পরিমাণ  $F$  চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করিলে লেখা যাইতে পারে :

$$\lambda_c = U \times F; \lambda_a = V \times F \therefore U = \lambda_c / F \text{ ও } V = \lambda_a / F \quad \dots \quad (16.20)$$

$$\text{সুতরাং, } \Lambda_0 = \lambda_c + \lambda_a = F(U + V) \quad \dots \quad (16.21)$$

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, H<sup>+</sup> ও OH<sup>-</sup> আয়নের গতিবেগ অস্বাভাবিক আয়নের তুলনায় অনেক বেশী। এই দুইটি আয়ন ব্যতীত অস্বাভাবিক আয়নের অধিকাংশের এক ভোল্ট সে. মি. বিভবপ্রভেদে গতিবেগ মোটামুটিভাবে  $4-8 \times 10^{-4}$  সে. মি. (4—8 মাইক্রন,  $\mu$ ) / সেকেন্ড, অর্থাৎ অধিকাংশ আয়ন প্রতি সেন্টিমিটারে এক ভোল্ট বিভবপ্রভেদের মধ্য দিয়া প্রতি ঘণ্টার মোটামুটি এক সেন্টিমিটার অগ্রসর হয় ( আয়নের গতিবেগ মোটামুটিভাবে ঘড়ির ঘণ্টা-কাঁটার প্রান্ত ভাগের গতিবেগের সহিত তুলনীয় )।

পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগ (Application of Conductivity Measurements) : যেহেতু কোন দ্রবণের পরিবাহিতা উহার আয়ন-সংখ্যার

পরিমাপক এই কারণে গবেষণা ও শিল্পক্ষেত্রে পরিবাহিতার বিবিধ উল্লেখযোগ্য প্রয়োগ আছে। নিম্নে কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ আলোচিত হইল।

(i) স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা (Solubility of sparingly soluble salts)—16.9 নং ও 16.17 নং সমীকরণ দুইটির ভিত্তিতে ইহা সরাসরি নির্ণয় করা যায়। স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের দ্রবণ যেহেতু অত্যন্ত লঘু অতএব এইরূপ দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতাকে মোটামুটিভাবে  $\Lambda_0$  ধরা যাইতে পারে, এবং অতি লঘু সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে 16.9 নং সমীকরণের ভিত্তিতে লেখা যাইতে পারে—

$$\Lambda_0 = \frac{\kappa \times 1000}{c}, \text{ অর্থাৎ } c = \frac{\kappa \times 1000}{\Lambda_0}$$

এই সমীকরণে  $\kappa$  হইল দ্রবণটির আপেক্ষিক পরিবাহিতা। এখন,  $\Lambda_0$ -র মান কোহলরাউন্স সূত্র ( $\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$ ) হইতে জানা যাইতে পারে;  $\lambda_+$  ও  $\lambda_-$  তালিকা হইতে, অথবা উপযুক্ত লবণ লইয়া পরীক্ষা দ্বারা জানা যাইতে পারে। সুতরাং উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে লবণটির দ্রাব্যতা গণনা করা যায়।

উদাহরণ ৪. সিলভার ক্লোরাইডের সম্পৃক্ত দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা  $1.36 \times 10^{-6}$  মোহ  $\text{cm}^{-1}$ ; ৩৩৩ পৃষ্ঠায় এদন্ত তালিকায় সাতায়ে দ্রবণটির দ্রাব্যতা-গুণাংক নির্ণয় কর।

$$\Lambda_0 = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 61.9 + 76.3 = 138.2$$

$$\text{কিন্তু } \Lambda_0 = \kappa \times 1000/c. \text{ অর্থাৎ } 138.2 = 1.36 \times 10^{-6} \times 1000/c$$

$$\text{AgCl-এর দ্রাব্যতা, } c = 1.36 \times 10^{-6} \times 1000 / 138.2 = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \text{দ্রাব্যতা গুণাংক (সপ্তদশ অধ্যায়ে 17.16 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)} = c^2 = 1.0 \times 10^{-10}$$

(ii) পরিবাহিতা-ভিত্তিক টাইট্রেশন (Conductometric Titrations)—  
কার দ্বারা অ্যাসিডের টাইট্রেশনকালে দ্রুতগামী  $\text{H}^+$  আয়নসমূহ কারের কাটরন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। উদাহরণস্বরূপ,  $\text{NaOH}$  দ্বারা  $\text{HCl}$ -কে টাইট্রেশন করিলে অতি দ্রুতগতি  $\text{H}^+$  আয়নগুলি ক্রমশঃ অপেক্ষাকৃত মন্থগতি  $\text{Na}^+$  আয়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হইতে থাকে। ইহার ফলে দ্রবণের পরিবাহিতা ক্রমশঃ হ্রাস পাইয়া অবশেষে প্রথম বিন্দুতে উহার নিম্নতম মানে উপনীত হয়। তুল্যাংক-বিন্দু অতিক্রান্ত হইবার পর সিস্টেমে আবণ্ড ডিফিনিশন পদার্থ যুক্ত হইবার দরুন উহার পরিবাহিতা পুনরায় বৃদ্ধি পায়। সুতরাং ইচ্ছানুযায়ী যে কোন এককে প্রকাশিত দ্রবণের পরিবাহিতা ও সংযুক্ত কারের আরতনের সরলরেখা পাওয়া যাইবে এবং ইহার

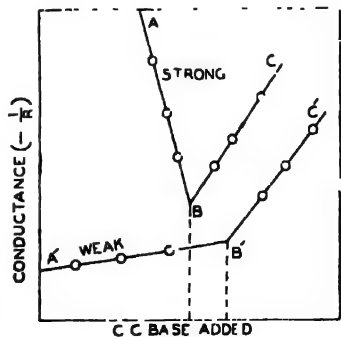


Fig. 95—পরিবাহিতা ভিত্তিক টাইট্রেশন

পারস্পরিক লেখ অঙ্কিত করিলে দুইটি তুল্যাংক বিন্দুতে পরস্পরের সহিত মিলিত হইবে (94 নং চিত্র)। অতএব, তুল্যাংক বিন্দুতে উপনীত হইবার পূর্ববর্তী ও পরবর্তী কয়েকটি বিভিন্ন অবস্থার দ্রবণের পরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া 95 নং চিত্রের স্থান দুইটি পরস্পরচ্ছেদী সরলরেখা অঙ্কিত করিলে টাইট্রেশনের তুল্যাংক বিন্দু নির্ণয় করা যাইতে পারে, কারণ ছেদবিন্দুট দ্বারা নির্দেশিত আয়তন-ই টাইট্রেশনটির তুল্যাংক বিন্দু।

এই পদ্ধতির সাহায্যে গাঢ় বর্ণযুক্ত বা অস্বচ্ছ ঘোলাটে দ্রবণ, এবং অতি মৃদু ক্ষার বা অ্যাসিডের টাইট্রেশন ও অধঃক্ষেপন বিক্রিয়ার সমাপ্তি-বিন্দু নির্ণয় করা যাইতে পারে। বৈদ্যুতিক পদ্ধতির সাহায্যে সমাপ্তি-বিন্দু নির্ণয়কে তড়িৎ-ভিত্তিক টাইট্রেশন (electrometric titration) বলা হয়; সুতরাং, পরিবাহিতা-ভিত্তিক টাইট্রেশন তড়িৎ-ভিত্তিক টাইট্রেশনেরই একটি বিশেষ রূপ।

(iii) অত্যাণু প্রয়োগ—পরিবাহিতা পরিমাপের অন্যান্য বিভিন্ন প্রয়োগের মধ্যে আছে লবণের আর্দ্রবিলেপন ধ্রুবক নির্ণয় (সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), ন্যূনতম একটি তড়িৎবিলেপন পদার্থ যতটি বিক্রিয়ার হার নির্ণয় (যথা, অ্যাসেটিক অ্যানহাইড্রাইডের জলসংযোজন), জলের আয়ন-গুণাংক নির্ণয় (সপ্তদশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য), জলের বিভবজতার মাত্রা নিরূপণ, ইত্যাদি।

উদাহরণ 9. পরিবহনাংক নির্ণয়ের একটি পরীক্ষার প্রতি গ্রাম জলে 0.0074 গ্রাম সিলভার নাইট্রেটের একটি দ্রবণ ব্যবহৃত হইল। পরীক্ষাকালে পরিবহন যন্ত্রের সহিত শ্রেণী সমবালে যুক্ত একটি সিলভার ডোন্টামিটারে 0.0785 গ্রাম সিলভার সঞ্চিত হইল। পরীক্ষার পূর্বে 25 গ্রাম আয়নোড দ্রবণে 0.2553 গ্রাম পরিমাণ সিলভার নাইট্রেট আছে দেখা গেল। সিলভার ও নাইট্রেট আয়নের পরিবহনাংক নির্ণয় কর। তড়িৎদ্বারদ্বয় সিলভার দ্বারা তৈর্য্য।

পরীক্ষার পূর্বে 25 গ্রাম জলে  $25 \times 0.0074 = 0.185$  গ্রাম সিলভার নাইট্রেট দ্রবীভূত ছিল। পরীক্ষার পূর্বে 25 গ্রাম দ্রবণে 0.2553 গ্রাম সিলভার নাইট্রেট আছে।

অতএব, আয়নোডে সিলভার নাইট্রেট বৃদ্ধি  $= 0.0703$  গ্রাম  $= 0.0446$  গ্রাম সিলভার। কিন্তু আয়নোড হইতে 0.0785 গ্রাম সিলভার দ্রবীভূত হইয়াছে; সুতরাং আয়নোড কক্ষ হইতে পরিবাহিত সিলভারের পরিমাণ  $= 0.0785 - 0.0446 = 0.0339$  গ্রাম।

$$\therefore \text{সিলভার আয়নের পরিবহনাংক} = \frac{0.0339}{0.0785} = 0.432 = 43.2\%$$

$$\therefore \text{নাইট্রেট আয়নের পরিবহনাংক} = 1 - 0.432 = 0.568 = 56.8\%$$

উদাহরণ 10. একটি শতাংশ-নর্মাণ অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.000143। সম তপমাত্রায় হাইড্রোক্সেন ও অ্যাসিটেট আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা যথাক্রমে 315 এবং 35। এই তপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন মাত্রা-গণনা কর।

16.3 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই :

$$\alpha = \frac{k \times 1000}{c} = \frac{0.000143 \times 1000}{0.01} = 14.3$$

$$A_0 = \lambda c + \lambda a = 315 + 35 = 350$$

$$a = \frac{A}{A_0} = \frac{143}{350} = 0.0408, \text{ অর্থাৎ, } 4.08\%$$

উদাহরণ 11. অসীম লঘুভার একটি সিলভার নাইট্রেট দ্রবণের আণবিক পরিবাহিতা 115.8 ( $18^\circ\text{C}$ ); সিলভার নাইট্রেটে নাইট্রেট আয়নের পরিবহনশক্তি 0.53। প্রতি সেন্টিমিটারে 10 ভোল্ট বিভব প্রভেদ অবস্থায় সিলভার আয়নের গতিবেগ গণনা কর।

16.19 ও 16.20 নং সমীকরণসমূহ হইতে আমরা পাই :

$$\lambda_0 = A_0 \times t_+ = A_0 (1 - t_-) = 115.8 \times 0.47.$$

$$U = \lambda_0 / F = (115.8 \times 0.47) / 96,500 = 0.000564 \text{ সে. মি. / সেকেন্ড (প্রতি ভোল্ট/সে. তি.এব জন্ত)}।$$

$$\therefore \text{ প্রতি সেন্টিমিটারে } 10 \text{ ভোল্ট বিভব প্রভেদ অবস্থায় গতিবেগ} = 10 \times U = 0.00564 \text{ সে. মি. / সেকেন্ড} = 5.64 \times 10^{-4} \text{ m/sec} = 56.4 \text{ মাইক্রন/সেকেন্ড } (\mu/\text{sec})$$

### প্রশ্নমালা

1. ফ্যারাডের তড়িৎবিয়োজন সূত্র দুইটি লিখ। অ্যাসিডমিশ্রিত জল ও ক্যানাস ক্লোরাইড দ্রবণের মধ্য দিয়া একই মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইল। যে সময়ে দ্বিতীয় দ্রবণটি হইতে এক গ্রাম টিন সঞ্চিত হয়, সেই সময়ে প্রথম দ্রবণটি হইতে  $0^\circ\text{C}$  তাপমাত্রা ও 760 মি. মি. চাপে কত আয়তন বিস্ফোরক গ্যাস (হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ) নির্গত হইবে? ( $\text{Sn}=119$ ) [0.282 লিটার]

2. 12টি কপার পরিশোধক কোষের সমবारे গঠিত একটি ব্যাটারী হইতে এক দিনে সর্বাধিক কত কিলোগ্রাম কপার পাওয়া বাইতে পারে? পরম্পর শ্রেণী-সমবारे যুক্ত কোষসমষ্টির মধ্য দিয়া 1000 অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইরাছে। [341.4 kg]

3. (i) সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ, (ii) কপার সালফেট দ্রবণ ও (iii) অ্যাসিড মিশ্রিত জলের মধ্য দিয়া একই মাত্রার তড়িৎপ্রবাহ চালনা করা হইল। যে সময়ে (iii) নং ক্ষেত্রে প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় 300 সি. সি. হাইড্রোজেন উৎপন্ন হয়, সেই সময়ে (i) ও (ii) নং ক্ষেত্রে কি পরিমাণ সিলভার ও কপার সঞ্চিত হইবে? ( $\text{Ag}=108$ ;  $\text{Cu}=63$ )। [2.893 গ্রাম; 0.8437 গ্রাম]

4. নিম্নলিখিত পদার্থসমূহের তড়িৎবিয়োজনে কোন কোন পদার্থ উৎপন্ন হইবে তাহা উপযুক্ত কারণ সহকারে আলোচনা কর:—(i) কার্বন তড়িৎঘারের মধ্যে গলিত সোডিয়াম ক্লোরাইড, (ii) কার্বন তড়িৎঘারের মধ্যে সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ, (iii) (ক) কার্বন তড়িৎঘার ও (খ) কপার তড়িৎঘারের মধ্যে কপার সালফেট দ্রবণ, (iv) (ক) প্লাটিনাম তড়িৎঘার ও (খ) কপার ক্যাথোড ও সিলভার অ্যানোডের মধ্যে সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ।

5. আয়নের পরিবহনাক বসিতে কি বুঝায়? ইহা কিরূপে নির্ধারণ করা হয়?  $\text{CdI}_2$ -এর একটি মোলার দ্রবণে আয়নায়নের পরিবহনাক 1.2। ইহা কিরূপে ব্যাখ্যা করিবে?

6. কপার তড়িৎদ্বারের মধ্যে একটি কপার সালফেট দ্রবণের তড়িৎবিলেখনে 0.2094 গ্রাম কপার সঞ্চিত হইল। তড়িৎবিলেখনের পূর্বে ও পরে অ্যানোড দ্রবণে যথাক্রমে 1.1950 গ্রাম ও 1.34 গ্রাম কপার আছে। কপার ও সালফেট আয়নের পরিবহনাক গণনা কর। [0.363, 0.632]

7. তড়িৎবিলোজন তত্ত্ব আলোচনা কর এবং ইহার ভিত্তিতে (ক) তড়িৎবিলেখন, (খ) ভীত্র অ্যাসিড ও ভীত্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন-ক্রিয়া ও (গ) কোন-কোন তড়িৎবিলেখন পদার্থের অস্বাভাবিক অভিস্রাবীর চাপ কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায় তাহা লিখ।

8. সাধারণ বিয়োজন ও তড়িৎবিলোজনের পার্থক্য কি?

9. 1 ফ্যারাডে ও অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার সম্পর্ক কি? কোন নির্দিষ্ট তড়িৎ-বিলেখন পদার্থের দ্রবণের মধ্য দিয়া এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ কি ভাবে প্রবাহিত করা যায়, যন্ত্রসজ্জা সহকারে তাহা বর্ণনা কর।

10. পরীক্ষামূলক ভাবে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের আপেক্ষিক পরিবাহিতা কিরূপে নির্ণয় করা যাইতে পারে তাহা বর্ণনা কর।

11. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) পরিবহনাক, (খ) আণবিক পরিবাহিতা, (গ) কোহলরাউখ সূত্র, (ঘ) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (ঙ) কোষ-ফ্রবক।

12. তড়িৎবিলেখন পদার্থের তুল্যাংক পরিবাহিতা বসিতে কি বুঝায়? ইহা কিরূপে নির্ণয় করা হয়? অসীম লঘুতায় (ক)  $\text{KCl}$  ও (খ) অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা কিরূপে নির্ণয় করিবে তাহা আলোচনা কর।

13. যে দ্রবণের 64 লিটার আরতনে 1 মোল বিউটেরিক অ্যাসিড দ্রবীভূত আছে  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার তাহার আপেক্ষিক পরিবাহিতা  $1.812 \times 10^{-4}$  মোহ/সে.মি.। অসীম লঘুতায় বিউটেরিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা 380। অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা, বিয়োজন-ফ্রবক ও হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ণয় কর। [ $\alpha=0.0306$ ;  $[H^+]=4.3 \times 10^{-4}$  (N);  $K_a=1.51 \times 10^{-5}$ ]

14. নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে সেন্টিমিটারে 6 হোল্ট বিভবপ্রভেদ অবস্থায়  $18^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার  $\text{K}^+$  আয়নের গতিবেগ গণনা কর :  $10^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার  $\text{KCl}$ -এর  $\Lambda_0=130$ ;  $\text{KCl}$ -এ  $\text{Cl}^-$  আয়নের পরিবহনাক  $=0.495$ ।

[0.004 সে. মি./সেকেন্ড]

15. একটি একবাকী লবণের (uni-univalent salt) 0.1 মোলার দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.00920। অসীম লঘুতায় লবণটির তুল্যাংক পরিবাহিতা 108.9 হইলে এই দ্রবণটিতে লবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা ও পরিবাহিতা-অনুপাত গণনা কর। [92.0; 84.5%]

16. অসীম লঘুতার হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা একই পরীক্ষামূলক পদ্ধতি দ্বারা নির্ণয় করা বাইতে পারে কি না, তাহা উপযুক্ত কারণ সহকারে আলোচনা কর।

17. কোন একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যামোনিয়াম বিরোজন-ক্রমকের মান সমান। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের একটি দ্রবণের  $pH$  যদি 3 হয়, তাহা হইলে একই মোলার মাত্রার অ্যামোনিয়া দ্রবণের  $pH$  কত হইবে?

$$[pH=pK_w-3=11]$$

18. (ক) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (খ) তুল্যাংক পরিবাহিতা, (গ) পরিবহনাংক (ঘ) কোষ-ক্রমক ও (ঙ) বিরোজন-ক্রমকের একক কি?

19. প্রমাণ কর যে, কোষ-ক্রমকের মান ভড়িৎদ্বারঘরের দূরত্ব ও ভড়িৎদ্বারের গড় ক্ষেত্রফলের ভাগফলের প্রায় সমান।

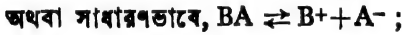
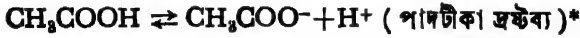
[ আভাস :—16.8 নং সমীকরণের ভিত্তিতে প্রাপ্ত রোধের মান ( উদাহরণ 5, ৩৫৩ পৃষ্ঠা ) 16.15 নং সমীকরণে বসায় ]।

20. পরিবাহিতা-জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা  $10^{-5}$  মোহ/সে. মি.। 50 হইতে 1000 ওহ্ম রোধ পরিমাপক্ষয় একটি ওহ্মমিটার ( রোধ-পরিমাপক যন্ত্র ) ব্যবহার করিতে হইলে কোষ-ক্রমক ও ভড়িৎদ্বারের আকার কিরূপ হইতে হইবে?   
 [ কোষ-ক্রমক ( অর্থাৎ, ভড়িৎদ্বারঘরের দূরত্ব/ভড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফল ) মোটামুটিভাবে 0.5 থেকে  $10 \times 10^{-4}$  ]

## সপ্তদশ অধ্যায়

### আয়নীয় সাম্যাবস্থা (Ionic Equilibrium)

অস্ফোয়াল্ড লঘুতা সূত্র—জলের আয়নীভবন—আর্দ্রবিশ্লেষণ-দ্রাব্যতা-গুণফল  
 মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য-পদার্থ (Weak Electrolytes): পূর্ববর্তী অধ্যায়ে  
 পরিষ্কার বলা হইয়াছে যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্যগুলি দ্রবণে সম্পূর্ণ আয়নায়িত অবস্থায়  
 থাকে; পক্ষান্তরে, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যগুলি দ্রবণে আংশিকভাবে আয়নরূপে ও  
 আংশিকভাবে অবিয়োজিত অণুরূপে থাকে, এবং আয়ন ও অবিয়োজিত অণুসমূহের  
 মধ্যে পারস্পরিক সাম্যাবস্থা বিরাজ করে। মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারসমূহ এই  
 শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত। অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইড এই ধরনের  
 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দুইটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ; উহাদের সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিত-  
 রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে:



\* জলে হাইড্রোজেন আয়ন,  $\text{H}^+$ , এর পুরাপুরিভাবে জল-সংযোজিত রূপে, সম্ভবতঃ হাইড্রো-  
 নিয়াম আয়ন,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) রূপে থাকে। অবশ্য জল-সংযোজিত হউক বা না হউক,  
 সহজবোধ্য বলিয়া হাইড্রোজেন আয়নকে এই গ্রন্থে সবদা  $\text{H}^+$  সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হইবে;  
 কিন্তু মনে রাখিতে হইবে যে, প্রোটন জলে  $\text{H}_3\text{O}^+$  আয়নরূপে থাকে (অ্যামোনিয়াম আয়নের সহিত  
 সঙ্গতি বজায় রাখিবার উদ্দেশ্যে উহাকে হাইড্রোনিয়াম বা অক্সোনিয়াম আয়ন বলা হয়)।

কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের মোট অণুসংখ্যার যে-ভগ্নাংশ দ্রবণে আয়নরূপে  
 থাকে, তাহাকে উহার বিয়োজন-মাত্রা  $\alpha$  (degree of dissociation) বলা হয়।  
 বিয়োজন-মাত্রার মান দ্রবণের লঘুতার উপর নির্ভরশীল এবং সাধারণভাবে বলা যায়,  
 কোন দ্রবণ যত লঘু হইবে, উহাতে জর্বাভূত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের  
 বিয়োজন-মাত্রাও তত বৃদ্ধি পাইবে।

বিশেষ দ্রষ্টব্য: দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করিলে বিয়োজন-মাত্রা,  $\alpha$ , বৃদ্ধি পাইবার কাবণ হইল,  
 ( $\text{BA} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{A}^-$ )-এর সম্মুখ বিক্রিয়ার হার  $\text{BA}$ -র গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক (অর্থাৎ, এক-আণবিক  
 (unimolecular) বিক্রিয়া) এবং বিপরীত বিক্রিয়ার হার  $\text{B}^+$  ও  $\text{A}^-$  আয়নদ্বয়ের গাঢ়ত্বের গুণফলেব  
 সমানুপাতিক (অর্থাৎ, দ্বি-আণবিক (bimolecular) বিক্রিয়া)। সুতরাং, দ্রবণটিকে লঘু করিলে,  
 ধরা যাক, দ্রবণের আয়তন বিভণ করিলে সম্মুখ বিক্রিয়ার গতিবেগ ত্রাস পাইয়া পূর্বের গতিবেগের  
 অর্ধেক হয়, কিন্তু বিপরীত বিক্রিয়ার গতিবেগ পূর্ণাংগে এক-চতুর্থাংশ হয়, এবং এই কারণে মোট  
 বিক্রিয়াটি সম্মুখ দিকে অধিকতর অগ্রসর হইয়া সাম্যাবস্থাকে দক্ষিণ পার্শ্বে স্থানান্তরিত করে।

অস্ওল্ড লঘুতা সূত্র (Ostwald's Dilution Law) : মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিরোজন-সাম্যাবস্থা ভর-ক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে অতি সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। ধরা যাক, এক মোল পরিমাণ কোন দ্বি-আম্লানীর তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, যথা অ্যাসেটিক অ্যাসিড,  $V$  লিটার জলে দ্রবীভূত করা হইয়াছে এবং সাম্যাবস্থায় পদার্থটির  $\alpha$  ভগ্নাংশ আম্লনে বিরোজিত হইয়াছে। সুতরাং আম্লনী-ভবনের ফলে দ্রবণে  $\alpha$  মোল  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  আম্লন,  $\alpha$  মোল  $\text{H}^+$  আম্লন [ ৩৭২ পৃষ্ঠার পাদটীকা দ্রষ্টব্য ] ও  $(1 - \alpha)$  মোল অবিরোজিত অ্যাসিড থাকে।



বিরোজনের পূর্বে :—                      1                      0                      0

„ পরে :—                       $(1 - \alpha)$                        $\alpha$                        $\alpha$

যেহেতু, গাঢ়তা = মোল সংখ্যা/আয়তন, অতএব আমরা পাই :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha)/V$  এবং  $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha/V$ । সুতরাং, ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে, ও  $c = 1/V$  সমীকরণটি ব্যবহার করিলে আমরা পাই :

$$K_a = \frac{(\text{H}^+) \times (\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} \quad \dots \quad (17.1)$$

এই সমীকরণে  $K_a$  হইল অ্যাসিডটির বিরোজন-ক্রমক (Dissociation Constant)। লক্ষ্য করিতে হইবে, অল্প যে-কোন সাম্য-ক্রমকের স্থান  $K_a$ -র মানও কেবল কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রার নির্দিষ্ট থাকে, তাপমাত্রা পরিবর্তিত করিলে  $K_a$ -র মান পরিবর্তিত হয়। লঘুতার সহিত বিরোজন-মাত্রার পরিবর্তন-প্রকাশক উল্লিখিত সমীকরণটি অস্ওল্ড লঘুতা সূত্র (Ostwald Dilution Law) নামে পরিচিত। ছাত্র-ছাত্রীদের ইহা মুখস্থ রাখা প্রয়োজন।

যেহেতু বিরোজন-মাত্রা,  $\alpha$ , সাধারণতঃ দ্রবণের পরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া নির্ণয় করা হয়, অতএব  $\alpha$ -এর পরিবর্তে  $\Lambda/\Lambda_0$  বসাইলে (16.16 নং সমীকরণ) উল্লিখিত সূত্রটিকে কিছুটা ভিন্ন আকারে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} = K_a \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17.2)$$

অর্থাৎ, লঘুতা সূত্র প্রযোজ্য হইলে  $\Lambda^2 c$  বনাম  $\Lambda$ -এর লেখচিত্রটি সরলরেখা হইবে।

অস্ওল্ড ও অগ্ৰাফ বহু বিজ্ঞানী মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের জলীয় দ্রবণের পরিবাহিতার পরিমাপ করিয়া উল্লিখিত লঘুতা সূত্রটির সত্যতা পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণিত করেন। নিম্নলিখিত তালিকা হইতে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিরোজন-ক্রমক,  $K_a$ -র, ক্রমক প্রকৃতি স্পষ্ট প্রতিপন্ন হইতেছে।



লঘুতা $V$ (লিটার)	$c$ (মোল/লিটার)	বিশোজন-মাত্রা $\alpha$ (শতকরা ভাগ)	বিশোজন-ক্রমক $K_a \times 10^5$
0.994	1.006	0.40	1.62
2.02	0.501	1.614	1.88
15.9	0.0629	1.66	1.76
18.1	0.0926	1.78	1.78
1500.0	0.000667	14.7	1.69
7480.0	0.000134	30.1	1.72

উল্লিখিত তালিকাটি হইতে দেখা যাইতেছে যে, গাঢ়ত্বের একটি ব্যাপক পরিসরের ক্ষেত্রেও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের  $K_a$ -র মান মোটামুটিভাবে স্থির ও অপরিবর্তিত থাকে। ইহা লক্ষণীয় যে, সাধারণ গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে অ্যাসিডটি অত্যন্ত দ্রব মাত্রায় বিশোজিত হয়; নর্মাল দ্রবণ শতকরা মাত্র ০.৪০ ভাগ এবং এমন কি, সহস্রাংশ-নর্মাল দ্রবণও শতকরা মাত্র ১২ ভাগ বিশোজিত হইয়া থাকে। ইহা বলা নিম্প্রয়োজন যে, তীব্র-তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে লঘুতা সূত্রের প্রয়োগের কোন প্রয়োজন নাই, কারণ এ ক্ষেত্রে আয়নীয় বিশোজন যে কোন লঘুতায় সম্পূর্ণ অবস্থায় থাকে।

অসুওয়াল্ড লঘুতা সূত্রের সরলীকৃত আকার: যেহেতু, সাধারণ গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে যুগ্ম তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিশোজন-মাত্রা অত্যন্ত কম, অতএব  $(1-\alpha)$ -এর মান প্রায় ১-এর সমান; সুতরাং, লঘুতা সূত্রটিকে এইভাবে লেখা যাইতে পারে:

$$\frac{\alpha^2}{V} = K; \text{ অর্থাৎ, } \alpha = \sqrt{KV} = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \dots \quad (17.3)$$

অর্থাৎ, যুগ্ম তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিশোজন-মাত্রা গাঢ়ত্বের বর্গমূলের ব্যস্তানুপাতিক ও বিশোজন-ক্রমকের বর্গমূলের সমানুপাতিক। অপর পক্ষে, যদি  $\alpha$ -র মান ১-এর তুলনায় নগণ্য না হয়, তাহা হইলে একটি বিবাত সমীকরণ পাওয়া যায় এবং উহা সমাধান করিলে আমরা পাই:

$$\alpha = -\frac{KV}{2} + \sqrt{KV + \frac{K^2V^3}{4}} \quad \dots \quad (17.4)$$

$c=1$  লিখিলে আমরা পাই  $\alpha = \sqrt{K}$ ; অর্থাৎ, যুগ্ম তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের নর্মাল দ্রবণের বিশোজন-মাত্রা উহার বিশোজন-ক্রমকের বর্গমূলের প্রায় সমান। আবার, লঘুতা সূত্রে (১৭.১ নং সমীকরণ)  $\alpha = \frac{1}{2}$  লিখিলে আমরা পাই:

$$K = \frac{(0.5)^2 c}{0.5} \text{ অর্থাৎ, } K = \frac{c}{2}; \quad c = 2K$$

সুতরাং, যে গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ অর্ধ-বিশোজিত

হয়, তাহার মান পদার্থটির বিয়োজন-ক্রমকের দ্বিগুণ। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের  $K_a = 0.000018$ ; সুতরাং  $0.000036 N$  দ্রবণে (অর্থাৎ, প্রায় 28,000 লিটারে 1 মোল) অ্যাসেটিক অ্যাসিড শতকরা 50 ভাগ বিয়োজিত হয়।

উদাহরণ 1.  $18^\circ C$  তাপমাত্রার 0.5% অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.0004525 মোহ- / সে.মি. ;  $\Lambda_0 = 352$ । বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর।

$$c = (5/58) \text{ মোল / লিটার, } \alpha = \Lambda / \Lambda_0 \text{। কিন্তু, } \Lambda = \kappa \times 1000 / c = 5.25, \text{ এবং,}$$

$$\Lambda_0 = \lambda H^+ + \lambda CH_3COO^- = 318 + 34 = 352 \text{।}$$

$$\therefore \alpha = \frac{5.25}{352} = 0.0149 ; \quad \therefore K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = 1.942 \times 10^{-5}$$

উদাহরণ 2. অ্যাসেটিক অ্যাসিডের দশমাংশ-নর্মাল দ্রবণে অ্যাসিডটি শতকরা 1.3 ভাগ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। অ্যাসিডের বিয়োজন-ক্রমক গণনা কর।

$$[H^+] = \alpha c = 0.1 N \times 0.013 = 1.3 \times 10^{-3} (N)$$

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = 1.3 \times 10^{-3} (N)$$

$$\text{অবিয়োজিত অ্যাসিড, } [CH_3COOH] = \text{মোট পরিমাণ} - \text{বিয়োজিত পরিমাণ} = (1 - \alpha) c = (1 - 0.013) c = 0.987 \times c$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(1.3 \times 10^{-3})^2}{0.987 \times 0.1} = 1.71 \times 10^{-5}$$

দ্রবণে একাধিক তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থের পারস্পরিক সাম্যাবস্থা : সম-আয়ন ক্রিয়া (Equilibrium between Electrolytes in Solution : Common Ion Effect) : দুইটি তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থের দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে সাধারণতঃ প্রতিটি পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা উল্লবিস্তর পরিবর্তিত হয়। যদি কোন একটি আয়ন উভয় পদার্থের মধ্যেই উপস্থিত থাকে, তাহা হইলে বিয়োজন-মাত্রা যথেষ্ট অধিক মাত্রায় পরিবর্তিত হয়। কোন যুগ্ম অ্যাসিড বা ক্ষার এবং উহাদের কোন লবণের মিশ্রণের ক্ষেত্রে বিয়োজন-মাত্রার পরিবর্তন বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য।

উদাহরণস্বরূপ, অ্যাসেটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে কিছু পরিমাণ সোডিয়াম অ্যাসিটেট যুক্ত করিলে দ্রবণের সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয়। অ্যাসেটিক অ্যাসিড  $H^+$  আয়ন ও  $CH_3COO^-$  আয়নে বিয়োজিত হয় এবং এইরূপ দ্রবণে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা বিরাজ করে :  $[H^+] \times [CH_3COO^-] = K_a \times [CH_3COOH]$  সোডিয়াম অ্যাসিটেট লবণটি দ্রবণে পুরাপুরি আয়নায়িত হয় ; সুতরাং, সোডিয়াম অ্যাসিটেট সংযোগের ফলে দ্রবণে অ্যাসিটেট আয়নের গাঢ়তা বৃদ্ধি পায়। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা নিতান্তই হ্রাস বলিয়া অনায়নিত অ্যাসিডের গাঢ়ত্ব খুব বেশী একটা বৃদ্ধি পায়। সম্ভব নহে ; অতএব সাম্য-ক্রমকের মান স্থির অপরিবর্তিত

রাখিবার জন্য  $H^+$  আয়নের গাঢ়ত্বের সম-সম্পাতে হ্রাস পাইবে। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, সম-আয়নবিশিষ্ট লবণের উপস্থিতিতে যে-কোন মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পায়। ইহাকে সম-আয়নক্রিয়া বলে। লক্ষ্য। সূত্রের সাহায্যে দেখানো যাইতে পারে যে, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে সম-আয়নবিশিষ্ট কোন তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যুক্ত করিলে প্রথমোক্ত পদার্থটির বিয়োজন-মাত্রা মোটামুটিভাবে সংযুক্ত পদার্থটির গাঢ়ত্বের ব্যস্তানুপাতিক হইয়া থাকে।

**জলের আয়নীভবন (Ionisation of Water):** অতি বিত্ত্ব জলও সম্পূর্ণ তড়িৎ-অপরিবাহী নহে; উহা অতি স্বল্প মাত্রায় তড়িৎ পরিবহন করে এবং তড়িৎ-বিরোধিত হয়। জলের বিয়োজন-মাত্রা নিত্যন্তই স্বল্প এবং অতি বিত্ত্ব জলেও স্বল্প পরিমাণ  $H^+$  ও  $OH^-$  আয়ন অনায়নিভ জল অণুর সহিত নিম্নলিখিতরূপ সাম্যাবস্থায় থাকে :



অথবা, আরও সঠিকভাবে,  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \text{ অর্থাৎ, } [H^+] \times [OH^-] = K \cdot [H_2O] \quad \dots (17.5)$$

যেহেতু জলে  $H_2O$ -এর সক্রিয় ভরকে ধ্রুবক রাশি মনে করা যাইতে পারে, অতএব আমরা পাই :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w \text{ (ধ্রুবক)} \quad \dots \dots (17.6)$$

$K_w$  ধ্রুবকটিকে জলের আয়নীয় গুণকল (ionic product) বলা হয়।

[বিত্ত্ব জলে  $[H^+] = [OH^-]$ ;  $\therefore K_w = [H^+]^2 = [OH^-]^2$ ।]

তাপমাত্রা, °C	0°C	10°C	25°C	40°C	50°C	100°C
pH .. ..	7.47	7.27	7.00	6.75	6.63	6.12
জলের আয়নীয় গুণকল ...	0.1139	0.2920	1.008	2.919	5.474	59
$K_w \times 10^{14}$ (মোল/লিটার) <sup>২</sup>						

ইহা লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $K_w$  ধ্রুবকটি জলের আয়নীয় গুণকল, জলের বিয়োজন-ধ্রুবক নহে। 17.5 নং সমীকরণের  $K$  ধ্রুবকটি হইল জলের বিয়োজন-ধ্রুবক এবং উহার মান  $K_w$ -র 1/55.5 ভাগ, কারণ  $[H_2O] = 1$  লিটারে জলের মোল-সংখ্যা =  $1000/18 = 55.5$

25°C তাপমাত্রায় আয়নীয় গুণকলের মান মোটামুটিভাবে  $10^{-14}$ । লক্ষ্য করিতে হইবে, জলে  $H^+$  ও  $OH^-$  আয়নের সংখ্যা নিত্যন্তই স্বল্প; 25°C তাপমাত্রায় এক

কোট লিটার জলে মাত্র এক গ্রাম-আয়ন  $H^+$  ( বা  $OH^-$  ) আয়ন থাকে। কোন জলীয় দ্রবণ অ্যাসিড বা প্রথম বা দ্বিতীয় যাহাই হউক না কেন, আয়নের গুণফলের মান কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে।

জলের আয়নীভবনের সপক্ষে সাক্ষ্য ( Evidence for Ionisation of Water ) : বিদ্যুৎ জলেও যে  $(H^+)$  এবং  $(OH^-)$  আয়ন বর্তমান, যদিও খুবই অল্পমাত্রায়, তাহার স্বপক্ষে নিম্নলিখিত সাক্ষ্যপ্রমাণ আছে :—

(1) বিদ্যুৎ জলের সুনির্দিষ্ট, যদিও স্বল্প মাত্রায়, ডিফিউসিবিলাইটি আছে ( উদাহরণ ৩ দ্রষ্টব্য )।

(2) অ্যাসিড ও ক্ষারের সমগোত্রীয় অনুঘটন ক্ষমতা বিদ্যুৎ জলেও বর্তমান ( অবশ্য আশানুরূপ স্বল্প )।

(3) লবণের আর্দ্রবিয়োজন ক্রিয়া—জলের অ্যাসিড ও ক্ষার ধর্মের ইহা একটি প্রত্যক্ষ প্রমাণ ও নির্দেশক ( প্রোটন-বন্টন ক্রিয়া দ্রষ্টব্য, পৃ: ৩৮০ )

উদাহরণ 3.  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় বিদ্যুৎ জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা  $0.58 \times 10^{-7}$  মোহ্  $cm^{-1}$ । জলের আয়নীয় গুণফল,  $K_w$ , গণনা কর।

যেহেতু এক লিটারে 55.5 মোল জল থাকে, অতএব—

$$\Lambda = k \times 1000 / c = 0.58 \times 10^{-7} \times 1000 / 55.5 = 1.045 \times 10^{-6}$$

$$\Lambda_0 = \lambda H^+ + \lambda OH^- = 350 + 198 = 548 \text{ ( ৩০০ পৃষ্ঠা Eqn 16.17 )}$$

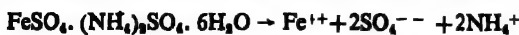
$$\therefore \alpha = \Lambda / \Lambda_0 = 1.045 \times 10^{-6} / 548 = 1.9 \times 10^{-9}$$

$$\therefore [H^+] = [OH^-] = \alpha c = 1.9 \times 10^{-9} \times 55.5 = 1.05 \times 10^{-7}$$

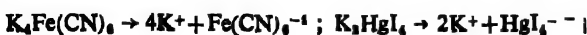
$$\text{সুতরাং, } K_w = [H^+] \times [OH^-] = (\alpha c)^2 = 1.10 \times 10^{-14}$$

দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের আয়নীভবন ( Ionisation of Double Salts and Complex Salts ) : যদিও কঠিন অবস্থায় দ্বি-লবণ ও জটিল লবণ উভয়েই উহাদের নিজস্ব বৈশিষ্ট্য বজায় রাখে, কিন্তু দ্রবণে আয়নীভবনের বিভিন্নতার ফলে উহাদের আচরণের বিভিন্নতা পরিলক্ষিত হয়। দ্বি-লবণ দ্রবণ অবস্থায় উহার সংগঠক লবণগুলির আয়নে বিয়োজিত হয়, কিন্তু জটিল লবণের দ্রবণে সম্পূর্ণ নতুন ধরণের আয়ন উৎপন্ন হয় :

দ্বি-লবণ (Double Salts) :—মোহ্ লবণ,  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ , অ্যালাম,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ; কার্নালাইট,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , ইত্যাদি।



জটিল লবণ (Complex Salts) :—পটাশিয়াম কেরোসায়ানাইড,  $K_4Fe(CN)_6$ ; নেসলার ঘোণ,  $K_2HgI_4$ ; ইত্যাদি।



সুভরাং বলা যাইতে পারে, দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের মূল পার্থক্য হইল যুক্ত আয়নটির বিশ্লেষণ-মাত্রার পার্থক্য। কোন যুক্ত আয়ন যথেষ্ট স্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হওয়ার ফলে যদি অতি বহু মাত্রার আয়নান্বিত হয়, তাহা হইলে উহাকে জটিল লবণ বলা হয় এবং জটিল আয়নটি অস্থায়ী প্রকৃতির হওয়ার দরুন যদি পুরাপুরি আয়নান্বিত হয়, তাহা হইলে উহাকে দ্বি-লবণ বলে। জটিল আয়নের স্থায়িত্ব এত বেশী যে কোন কোন রোগে পটাসিয়াম সিলভার সাল্পাইড,  $[KAg(CN)_2]$ , ইঞ্জেকশন দ্বারা মানবদেহে প্রবেশ করানো হয়, অথচ সাল্পাইডের বিষক্রিয়া কিছুমাত্র পরিলক্ষিত হয় না।

অবশ্য, কোন কোন লবণের জটিল আয়নের স্থায়িত্ব এই দুই চরম সীমার মধ্যবর্তী। যথা,  $K_2Cd(CN)_4$  লবণের দ্রবণে  $Cd^{++}$  আয়ন ও  $[Cd(CN)_4]^{--}$  জটিল আয়ন, উভয়ই যথেষ্ট পরিমাণে থাকে। সুভরাং, জটিল লবণ ও দ্বি-লবণের মধ্যে কোন স্পষ্ট সীমারেখা নাই এবং উহাদের মাঝামাঝি যে-কোন মাত্রার জটিল গঠনের লবণের অস্তিত্ব আছে। অগত্যা বলা যাইতে পারে, দ্বি-লবণ ও জটিল লবণের কোনরূপ আঙ্গিক পার্থক্য নাই, উহাদের পার্থক্য কেবল যুক্ত আয়নটির অস্থায়িত্ব ধ্রুবক (Instability Constant)-এর মাত্রানির্ভর।

আয়নের আচ্ছাদন (Sequestration of Ions): ভারী ধাতব আয়ন বিশেষ কোন পদার্থের সহিত ক্রিয়ার ফলে এত অধিক মাত্রার জটিল লবণ গঠন করে যে, দ্রবণে ঐ ধাতব আয়নের অস্তিত্বই বিশেষ থাকেনা, প্রায় সমস্তটাই জটিল আয়নরূপে থাকে। ইহার ফলে উপযুক্ত অধঃক্ষেপক আয়নান্বিত যোগ করিলেও উহা অধঃক্ষিপ্ত হয় না; কারণ, দ্রাব্যতা-গুণফল অতিক্রম করে না (পৃঃ ৩৮৫)। এই প্রক্রিয়াকে আয়নের আচ্ছাদন (Sequestering of ions) বলে এবং জটিল লবণ সৃষ্টিকারী পদার্থসমূহকে—যাহারা জটিল লবণ সৃষ্টি করিয়া অধঃক্ষেপনে বাধা দেয়—তাহাদিগকে আচ্ছাদক পদার্থ (Sequestering agents) বলা হয়। এ পর্যন্ত যত প্রকার আচ্ছাদক পদার্থ আবিষ্কৃত হইয়াছে তন্মধ্যে ইথিলীন ডাইঅ্যামিন টেট্রাঅ্যাসেটিক অ্যাসিড (EDTA)-এর দ্বি-সোডিয়াম লবণ,  $[(CH_2COOH)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2]$  এবং কোন কোন পলিসুফেট লবণ সর্বাধিক কার্যকরী। EDTA-র আচ্ছাদক ধর্ম এত বেশী যে উহা জটিল লবণ সৃষ্টি করিয়া (Fig. 96 দ্রষ্টব্য) এমনকি  $BaSO_4$  এবং  $CaCO_3$ -এরও অধঃক্ষেপণ রোধ করিতে পারে। ইদানীং বিভিন্ন শিল্পে ভারী ধাতুর আয়নের ক্ষতিকারক প্রভাব রোধ করিবার উদ্দেশ্যে আচ্ছাদক পদার্থের ব্যবহার উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে—যথা, জলের খরতা দূরীকরণ, লেখার কালি প্রস্তুতি, ইত্যাদি।

ইদানীং EDTA দ্বারা বিভিন্ন ভারী ধাতুর সরাসরি টাইট্রেশন পদ্ধতিও উদ্ভাবিত হইয়াছে ; ইহাকে জটিল লবণভিত্তিক টাইট্রেশন (Complexometric Titration) বলা হয় এবং বহু বিভিন্ন আয়নের অতি দ্রুত ও সঠিক মাত্রিক নিরূপণ, জলের খরতা পরিমাপ, ইত্যাদি বিভিন্ন উদ্দেশ্যে ইহা প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয়।

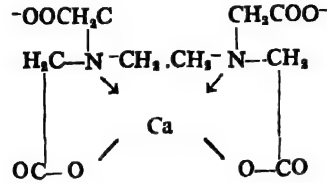
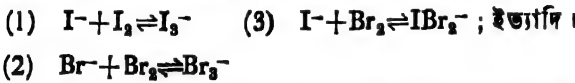


Fig. 96—EDTA-এর আচ্ছাদন

পলিহ্যালাইড গঠনের সাম্যাবস্থা (Equilibrium of Polyhalide Formation) : ব্রোমিন ও আয়োডিন অণুর তড়িৎ-সমাবর্তক ক্ষমতা যথেষ্ট অধিক হওয়ার ফলে উহাদের একটি অস্বাভাবিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়। উহার। হ্যালাইড আয়নের সহিত যুক্ত হইয়া ট্রাইহ্যালাইড আয়ন,  $X_3^-$  গঠন করে এবং নিম্নলিখিত ধরণের আয়নীয় সাম্যাবস্থার উৎপত্তি ঘটে :



সুতরাং, KI দ্রবণে আয়োডিন যোগ করিলে উহা দ্রবীভূত হইয়া (1) নং সমীকরণ অনুযায়ী অস্থায়ী জটিল আয়ন  $\text{I}_3^-$  উৎপন্ন হয়। বিপরীতভাবে মনে করা যাইতে পারে, ট্রাইহ্যালাইড আয়নটি একটি মুক্ত তড়িৎবিশেষ্য পদার্থ, যাহা হ্যালাজেন অণু ও হ্যালাইড আয়নে বিরোজিত হয় ( $\text{I}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{I}^-$ ) এবং এইরূপ বিরোজন-ক্রিয়া অসংরুদ্ধ লঘুতা সূত্রটিকে সঠিকভাবে মানিয়া চলে। একটি জলের সহিত অমিশ্রণীয় দ্রাবক ব্যবহার করিয়া—যাহার মধ্যে কেবলমাত্র আয়োডিনই বন্টিত হয়—বণ্টন পরীক্ষা (partition experiment) দ্বারা এই ধরণের সাম্যাবস্থার সাম্য-ধ্রুবক সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। যেমন, KI দ্রবণে আয়োডিন দ্রবীভূত করিয়া সেই দ্রবণকে যদি  $\text{CHCl}_3$ -র সহিত ঝাঁকানো হয়, এবং অজলীয় স্তরে আয়োডিনের গাঢ়তা যদি পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করা হয়, তাহা হইলে জলীয় স্তরে মুক্ত  $[\text{I}_2]$ -র মান নার্নস্ট বণ্টন সমীকরণের (Nernst distribution equation, ২৬৪ পৃষ্ঠা) সাহায্যে সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। আয়োডিন ব্যতীত অন্যান্য সকল পদার্থই  $\text{CHCl}_3$ -তে অদ্রবণীয় ; সুতরাং, নির্দিষ্ট জাত পরিমাণ KI ও  $\text{I}_2$  লইয়া পরীক্ষা আরম্ভ করা হইলে তিনটি পদার্থেরই গাঢ়ত গণনা করা যাইতে পারে এবং ইহা

হইতে সাম্য-ক্রমের মান সহজেই পাওয়া যায়। নিম্নের উদাহরণটি হইতে গণনাপদ্ধতিটি সহজেই বুঝা যাইবে।

উদাহরণ 4. 13. 5°C তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়াম  $KI$ -র জলীয় দ্রবণ ও  $CS_2$ -র মধ্যে বন্টন করা হইল। নিম্নলিখিত তথ্যাদির ভিত্তিতে জলীয় স্তরে  $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$  বিক্রিয়ার সাম্য-ক্রমের মান গণনা কর:— জলীয় স্তরে  $I_2$ -র মোট গাঢ়ত্ব = 0.02832 মোল/লিটার; জলীয় স্তরে  $KI$ -এর মোট গাঢ়ত্ব = 0.125 মোল/লিটার,  $CS_2$  স্তরে  $I_2$ -র গাঢ়ত্ব = 0.1896 মোল/লিটার; বন্টন-ধ্রুবক,  $K = (CS_2/H_2O) = 625$ ।

$$\text{সাম্য-ধ্রুবক, } K = \frac{[KI_3]}{[KI] \times [I_2]} = \frac{[I_3^-]}{[I^-] \times [I_2]} \quad ; \text{ বন্ধনী দ্বারা জলীয় স্তরে গাঢ়ত্ব নির্দেশ করা}$$

$$\text{হইয়াছে। এখন জলে } I_2\text{-র গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ } [I_2]_{aq} = \frac{0.1896}{625} = 3.034 \times 10^{-4}$$

$$[I_3^-] = \text{জলে } I_2\text{-র মোট গাঢ়ত্ব} - \text{জলে মুক্ত } I_2\text{-র গাঢ়ত্ব}$$

$$= 0.02832 - 3.034 \times 10^{-4} = 28.02 \times 10^{-3}$$

$$[I^-] = \text{জলে } KI\text{-র মোট গাঢ়ত্ব} - KI_3\text{-র গাঢ়ত্ব}$$

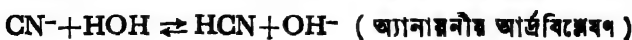
$$= 0.125 - 28.02 \times 10^{-3} = 96.98 \times 10^{-3}$$

$$\therefore K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = \frac{28.02 \times 10^{-3}}{3.034 \times 10^{-4} \times 96.98 \times 10^{-3}} = 952.2$$

সুতরাং,  $I_2$ -আয়নের বিয়োজন-ধ্রুবক (ইহাকে সাধারণতঃ জটিল লবণের অস্থায়িত্ব ধ্রুবক Instability Constant) বলা হয়)  $K$ -এর অন্তোদ্ভূত, অর্থাৎ  $1/K = 1.05 \times 10^{-3}$ ।

**লবণের আর্জ বিয়োজন (Hydrolysis of Salts) :** প্রথম লবণের জলীয় দ্রবণ প্রথম প্রকৃতির না-ও হইতে পারে; বহু ক্ষেত্রেই দেখা যায়, এইরূপ দ্রবণ আম্লিক বা ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট হয়। যেমন, পটাশিয়াম সায়ানাইডের জলীয় দ্রবণ ক্ষারীয় ( $pH > 7$ ) এবং অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণ আম্লিক ( $pH < 7$ )। ইহার কারণ, লবণের আয়নসমূহ জলের সহিত বিক্রিয়া করে এবং তাহার ফলে বিভক্ত জলের  $H^+$  ও  $OH^-$  আয়নের পারস্পরিক সমতা, অর্থাৎ  $[H^+] = [OH^-]$  বিনষ্ট হয়। এই ব্যাপারটিকে লবণের আর্জ বিয়োজন (hydrolysis of salts) বলা হয়।

জলীয় দ্রবণে যে-সকল লবণ আর্জবিয়োজিত হয়, তাহাদের সংগঠক কোন আয়ন ব্রনস্টেড-লাউরি তত্ত্ব (Bronsted-Lowry theory, ৪৩২ পৃষ্ঠা) অনুযায়ী জলের সহিত প্রোটন বন্টন বিক্রিয়া (Proton Partition Reaction) নিম্পন্ন করে। নিম্নে দুইটি উদাহরণ দেখান হইল।



প্রথম বিক্রিয়াটির ফলে প্রোটনের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায় এবং এই কারণেই অ্যামোনিয়াম লবণের দ্রবণ আম্লিক প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে। অনুরূপভাবে, যে-কোন

অর্থাৎ, লবণের আর্জি বিপ্লোষণ ধ্রুবক ( $K_A$ ) জলের আন্তরীণ গুণকল ও দ্রুত অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের অনুপাতের সমান। বরনকেইড ভবের



সহিত ইহা বেশ সঙ্গতিপূর্ণ কারণ আর্দ্র-বিশ্লেষণ জল ও মুক্ত অ্যাসিডের মধ্যে প্রোটনের বন্টন ক্রিয়ারই অভিব্যক্তি মাত্র।

ধরা যাক,  $V$  লিটার দ্রবণে 1 মোল পরিমাণ BA লবণ আছে (অর্থাৎ,  $c=1/V$ ) এবং উহার আর্দ্র-বিশ্লেষণ-মাত্রা (Degree of hydrolysis, অর্থাৎ, যে ভগ্নাংশ পরিমাণ লবণ আর্দ্র-বিশ্লেষিত হয়) হইল  $h$ । তাহা হইলে, অনার্ননিত লবণের মোল-সংখ্যা  $= 1-h$ , এবং মুক্ত অ্যাসিড ও মুক্ত ক্ষার উভয়েরই মোল-সংখ্যা হইল  $h$ ।

$$\therefore K_h = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{\frac{h}{V} \times \frac{h}{V}}{\frac{1-h}{V}} = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{1-h} \quad (17.9)$$

$$\therefore \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{(1-h)} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots \quad (17.10)$$

উদাহরণ 5. দশমাংশ-মর্শাল মাত্রাব KCN দ্রবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ-মাত্রা গণনা কর। HCN-এর দিয়োজন-স্রবক  $7.2 \times 10^{-15}$  এবং জলের আয়নীয় গুণকল  $10^{-14}$ ।

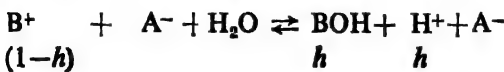
$$\frac{h^2 c}{(1-h)V} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{অর্থাৎ, } \frac{h^2 \times 0.1}{(1-h)} = \frac{10^{-14}}{7.2 \times 10^{-15}}$$

কর হ.শির (numerator)  $h$ -এব মান অগ্রাহ্য করিয়া উপরোক্ত সমীকরণটিকে সমাধান করিলে আমরা পাই:  $h^2 \times 0.1 = 1.39 \times 10^{-4}$

$$h = 1.18 \times 10^{-2} = 1.18\%$$

(ii) ক্যাটায়নীয় আর্দ্র-বিশ্লেষণ (মুক্ত ক্ষার ও তীব্র অ্যাসিডের লবণ):

কপার সালফেট, ফেরিক ক্লোরাইড, অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড, ইত্যাদি এই ধরণের লবণের উদাহরণ। পূর্বোক্ত ক্ষেত্রের ঠিক অনুরূপ যুক্তি এই ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য; একমাত্র পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে অ্যাসিডের পরিবর্তে ক্ষারটি মুক্ত প্রকৃতিবিশিষ্ট। সাধারণভাবে, একটি মুক্ত ক্ষার BOH ও একটি তীব্র অ্যাসিড HA হইতে উদ্ভূত BA লবণের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে:



$$\therefore K_h = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{মুক্ত অ্যাসিড}] \times [\text{মুক্ত ক্ষার}]}{[\text{অনার্নবিশ্লেষিত লবণ}]} \quad \dots \quad (17.11)$$

দ্রবণে উপরোক্ত সাম্যাবস্থাটি ব্যতীত নিম্নলিখিত দুইটি সাম্যাবস্থাও বর্তমান:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w; \quad \frac{[\text{B}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = K_b \quad (\text{বায়োজন-স্রবক}),$$

$$\therefore \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+] \times [BOH]}{[B^+]} = K_a \text{ ( অর্ধবিশ্লেষণ-ধ্রুবক ) } ।$$

যদি  $V$  লিটার দ্রবণে এক মোল পরিমাণ লবণ থাকে এবং লবণটির অর্ধবিশ্লেষণ-মাত্রা যদি  $h$  হয়, তাহা হইলে  $B^+$ ,  $H^+$  ও  $BOH$ -এর গাঢ়ত্ব হইবে যথাক্রমে  $\frac{1-h}{V}$ ,  $\frac{h}{V}$  ও  $\frac{h}{V}$  ।

$$\therefore K_a = \frac{[H^+] \times [BOH]}{[B^+]} = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{1-h} \text{ ( যেহেতু, } c=1/V \text{ )}$$

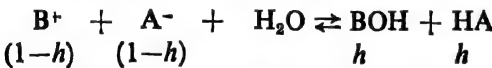
$$\therefore \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2 c}{1-h} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17.12)$$

উদাহরণ 6. শতাংশ-নর্মাণ অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের অর্ধবিশ্লেষণ-মাত্রা গণনা কর। অ্যামোনিয়াম নিয়োজন-ধ্রুবক  $4 \times 10^{-5}$  এবং জলের আয়নীয় গুণক  $1 \times 10^{-14}$  ।

$$\frac{h^2 c}{1-h} = K_a = \frac{K_w}{K_b} ; \text{ অর্থাৎ, } \frac{h^2 \times 0.01}{1-h} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4 \times 10^{-5}}$$

$$\therefore h = 1.58 \times 10^{-4}, \text{ অর্থাৎ শতাংশ } 0.0158 \text{ ভাগ} ।$$

(iii) মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের লবণের আর্জ'বিশ্লেষণ : এই জাতীয় লবণের উদাহরণ হইল অ্যানিলিন অ্যাসিটেট, অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট, ফেরিক ফরমেট, ইত্যাদি। সাধারণভাবে, একটি মৃদু ক্ষার  $BOH$  ও একটি মৃদু অ্যাসিড  $HA$  হইতে উদ্ভূত,  $BA$  লবণের ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে :



$$K_a = \frac{[BOH] \times [HA]}{[B^+] \times [A^-]} = \frac{[\text{মৃদু অ্যাসিড}] \times [\text{মৃদু ক্ষার}]}{[\text{অনার্জ'বিশ্লেষিত লবণ}]^2} \quad \dots \quad (17.13)$$

উপরন্তু, দ্রবণে নিম্নলিখিত তিনটি সাম্যাবস্থাও বর্তমান :

$$\frac{[H^+]}{[HA]} \cdot \frac{[A^-]}{[A^-]} = K_a ; \frac{[OH^-] \times [B^+]}{[BOH]} = K_b ; [H^+] \times [OH^-] = K_w$$

$$\therefore \frac{K_w}{K_a \times K_b} = \frac{[HA] \times [BOH]}{[B^+] \times [A^-]} = \frac{h^2}{(1-h)^2} = K_a$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{h}{1-h} = \sqrt{K_a} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \times K_b}} \quad \dots \quad (17.14)$$

মুতরাং, এই ক্ষেত্রে লবণের আর্জ'বিশ্লেষণ-মাত্রা উহার গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না। কিন্তু লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই ক্ষেত্রেও দ্রবণটি প্রশম প্রকৃতিবিশিষ্ট হয় না ;  $K_a$ -র মান  $K_b$  অপেক্ষা বেশী বা কম হইলে দ্রবণটি যথাক্রমে অম্লিক বা ক্ষারীয় হইবে এবং কেবলমাত্র যে-ক্ষেত্রে  $K_a$  ও  $K_b$ -র মান পরস্পর সমান সেই ক্ষেত্রে দ্রবণটির প্রকৃতি প্রশম হইবে।

আর্জবিচ্ছেদন পরিমাপের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি (Experimental Determination of Hydrolysis): অনুঘটনের হার কিংবা ভড়িৎপরিবাহিতা পরিমাপ করিয়া  $h$  ও  $K_h$  মোটামুটি পরিমাপ করা সম্ভব। কিন্তু সাধারণত:  $pH$  নির্ণয় করিয়া আর্জবিচ্ছেদন-ধ্রুবক পরিমাপ করা হয় (উদাহরণ ৪ প্রদর্শিত)।

উদাহরণ ৪. অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের ০.১ (N) দ্রবণের  $pH$  ৫.৪। উক্ত আর্জবিচ্ছেদন-ধ্রুবক গণনা কর।

$pH=5.4$ ,  $\therefore [H^+]=10^{-5.4}$ ,  $c = 0.1$  ও  $h =$  আর্জবিচ্ছেদন-মাত্রা।

$[H^+] = hc$  সমীকরণে  $[H^+]$  ও  $c$ -এর উপযুক্ত মান বসাইলে আমরা পাই:

$$h = \frac{[H^+]}{c} = \frac{10^{-5.4}}{0.1} = 10^{-4.4}$$

$$\therefore K_h = \frac{h^2 c}{1-h} = \frac{10^{-8.8} \cdot 0.1}{1-10^{-4.4}} = 10^{-9.8}$$

$$= 10^{0.2} \times 10^{-10} = 1.6 \times 10^{-10}$$

উদাহরণ ৯. অ্যামোনিয়া ও অ্যাসেটিক অ্যাসিড উভয়েরই বিয়োজন-ধ্রুবক  $1 \times 10^{-5}$ । নিম্নলিখিত দ্রবণসমূহে  $H^+$  আয়নের গাঢ়তা ও  $pH$  গণনা কর:—(ক) ৫ সি. সি.  $N/10$  অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও ৫ সি. সি.  $N/10$  কস্টিক সোডা মিশ্রণ, (খ) ৫ সি. সি.  $N/10$  অ্যামোনিয়া ও ৫ সি. সি.  $N/10$  হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের মিশ্রণ, (গ) জলবায়বীয় জল (লব  $1 \times 10^{-14}$ )।

(ক) উৎপন্ন দ্রবণটি সোডিয়াম অ্যাসিটেটে  $N/20$  (০.০৫ N) দ্রবণ এবং উক্ত আর্জবিচ্ছেদন কিংবা নিম্নরূপ:



$$\frac{h^2 c}{1-h} = K_h = \frac{K_w}{K_a} \text{, সমীকরণ তইতে আমরা পাই:}$$

$$\frac{h^2 \times 0.05}{1-h} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

হয় বাসিতে  $h$ -এর মান অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই:

$$h^2 = 2 \times 10^{-8}, \text{ অর্থাৎ, } h = 1.41 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [OH^-] = hc = 1.41 \times 0.05 \times 10^{-4} = 7.05 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/7.05 \times 10^{-6} = 1.42 \times 10^{-9}$$

$$\therefore pH = 9 - \log 1.42 = 8.25$$

(খ) উৎপন্ন দ্রবণটি অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের  $N/20$  ( $= 0.05N$ ) দ্রবণ।

$$\frac{h^2 \times 0.05}{1-h} = K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}}, \quad h = 1.41 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = h/V = h \times c = 1.41 \times 0.05 \times 10^{-4} = 0.705 \times 10^{-5} = 7.05 \times 10^{-6}$$

$$pH = 6 - \log 7.05 = 5.16$$

## দ্রাব্যতা-গুণফল

( Solubility Product )

**সাধারণ আলোচনা (Introduction) :** সাধারণতঃ কোন পদার্থের দ্রাব্যতা অপর কোন দ্রাব্য পদার্থের উপস্থিতির ফলে অতি সামান্য পরিবর্তিত হয়, কিন্তু সম-আয়নবিশিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে ইহার উল্লেখযোগ্য ব্যতিক্রম ঘটে। উদাহরণরূপে বলা যায়,  $30^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1 লিটার জলে 12 গ্রাম লেড ক্রোমাইড দ্রবীভূত হইতে পারে ; কিন্তু 1 লিটার নর্মাল পটাশিয়াম ক্রোমাইড দ্রবণে মাত্র 0.5 গ্রাম পরিমাণ লেড ক্রোমাইড দ্রবীভূত হয়। ইহা অবশ্য বিশেষ ভাবে লক্ষণীয় যে, বিশুদ্ধ জলের তুলনায় পটাশিয়াম ক্রোমাইড দ্রবণে সম-আয়নবিশীন কোন দ্রাব্য পদার্থ, যথা লেড সালফেটের দ্রাব্যতা শতকরা 5 বা 10 ভাগের বেশী পরিবর্তিত হয় না। দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির ভিত্তিতে ইহার সঠিক ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

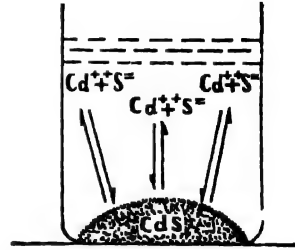


Fig. 97—আয়ন ও অণু-সম্পর্কিত সাম্যাবস্থা

**দ্রাব্যতা-গুণফল নীতি (Solubility Product Principle) :** যুগ্ম তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ ব্যতীত অগাছ পদার্থের তড়িৎবিশ্লেষণের ক্ষেত্রে ভর-ক্রিয়া সূত্রটি যদিও সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয় না (৩৬২ ও ৩৭২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য), কিন্তু বর-দ্রবণীয় লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে ইহা যথেষ্ট সঠিকভাবে খাটে। উদাহরণরূপে, সিলভার ক্রোমাইডের সম্পৃক্ত দ্রবণের ক্ষেত্রে তড়িৎবিশ্লেষণ ক্রিয়া নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



(কঠিন)      (দ্রবণে)

ভর-ক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$\frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = K ; \text{ অর্থাৎ } [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K \times (\text{AgCl})$$

কঠিন সিলভার ক্রোমাইডের গাঢ় বস্তুতঃপক্ষে ধ্রুবক, এবং প্রচলিত নীতি অনুযায়ী (পৃঃ ৩২২) উহার মান একক ধরিয়া লওয়া হয়, অর্থাৎ  $[\text{AgCl}] = 1$ ।

$$\therefore [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_s = \text{ধ্রুবক} \quad \dots \quad (17.15)$$

$K_s$  ধ্রুবকটিকে বলা হয় সিলভার ক্রোমাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল (solubility

product)। 17.15 নং সমীকরণের ভাৎসর্ঘ এই যে, স্থির অপরিবর্তিত তাপমাত্রায়  $\text{AgCl}$ -এর সম্পৃক্ত দ্রবণে  $\text{Ag}^+$  আয়ন ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল সর্বদা ধ্রুবক হয়। থাকে এবং উহার মান পৃথক পৃথকভাবে  $\text{Ag}^+$  আয়ন বা  $\text{Cl}^-$  আয়নের নিজ-নিজ গাঢ়ত্বের উপর কোনভাবেই নির্ভরশীল নহে।

যদি  $s$  থাক, কোন স্বল্প দ্রবণীয় লবণ  $\text{BA}$ -র দ্রাব্যতা হইল  $s$  মোল/লিটার; তাহা হইলে সম্পৃক্ত দ্রবণে দ্রবীভূত লবণটি সম্পূর্ণ মাত্রায় বিয়োজিত হইতেছে যদিহা লইলে  $\text{B}^+$  ও  $\text{A}^-$  আয়ন উভয়েরই গাঢ়ত্ব হইবে প্রতি লিটারে  $s$  গ্রাম-আয়ন।

$$\therefore \text{দ্রাব্যতা-গুণফল, } K_s = [\text{B}^+] \times [\text{A}^-] = s^2 \quad \dots \quad (17.16)$$

অর্থাৎ, স্বল্প-দ্রবণীয় দ্বি-আয়নীয় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা-গুণফল বিশুদ্ধ জলে উহার দ্রাব্যতার মানের (মোল / লিটার এককে প্রকাশিত) বর্গের সমান।

যথা,  $20^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলে  $\text{AgCl}$ -এর দ্রাব্যতা  $1.3 \times 10^{-5}$  মোল/লিটার; সুতরাং, উহার দ্রাব্যতা-গুণফল,  $K_s = (1.3 \times 10^{-5})^2$  অর্থাৎ,  $1.7 \times 10^{-10}$ ।

ছুইয়ের অধিক আয়নে বিয়োজিত লবণ (Salts ionising into more than two ions) :  $\text{A}_x\text{B}_y$  ধরনের লবণ জলীয় দ্রবণে নিম্নলিখিতরূপে বিয়োজিত হয় :



$$\therefore \text{দ্রাব্যতা-গুণফল, } K_s = [\text{A}^+]^x \times [\text{B}^-]^y \quad \dots \quad (17.17)$$

সুতরাং, কোন লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে উহার সংগঠক আয়নসমূহের গাঢ়ত্বের সর্বোচ্চ গুণফলকে লবণটির দ্রাব্যতা-গুণফল বলা হয়; অবশ্য এক মোল লবণের বিয়োজনে যত গ্রাম-আয়ন পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট আয়ন উৎপন্ন হয় তাহার গাঢ়ত্বকে সেই ঘাতে উন্নীত করা প্রয়োজন। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের মান কেবল কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়ই নির্দিষ্ট থাকে।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : দ্রাব্যতা-গুণফল সম্পর্কিত গণনাদিতে যে কোন আয়নের গাঢ়ত্বকে গ্রাম-আয়ন/লিটার, অর্থাৎ সংকেত-গুণন/লিটার-এককে প্রকাশ করাই প্রচলিত রীতি, গ্রাম-ভুল্যাংক/লিটার এককে নহে (নিম্নের উদাহরণগুলি দ্রষ্টব্য)।

উদাহরণ 10. ক্যালসিয়াম কার্বনেটের দ্রাব্যতা 0.0305 গ্রাম/লিটার। উহার দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর।

$\text{CaCO}_3$ -র আণবিক ওজন=100

$$\therefore \text{দ্রাব্যতা, } s = 0.0305 \text{ গ্রাম/লিটার} = 3.05 \times 10^{-4} \text{ মোল (সংকেত-গুণন) / লিটার।}$$

$$\therefore \text{দ্রাব্যতা-গুণফল, } K_s = s^2 = 9.3 \times 10^{-8}$$

উদাহরণ 11.  $\text{CaF}_2$ -এর জাঘাত্য 0.0002 মোল/লিটার। উহার জাঘাত্য-গুণকল গণনা কর।

যেহেতু 1 অণু  $\text{CaF}_2$ -র বিরোধনে 1টি  $\text{Ca}^{++}$  আয়ন ও 2টি  $\text{F}^-$  আয়ন উৎপন্ন হয়, অতএব  $[\text{Ca}^{++}] = 0.0002$  গ্রাম-আয়ন/লিটার ও  $[\text{F}^-] = 0.0004$  গ্রাম-আয়ন/লিটার।

$$\therefore \text{জাঘাত্য-গুণকল} = [\text{Ca}^{++}] \times [\text{F}^-]^2 = 0.0002 \times (0.0004)^2 = 3.2 \times 10^{-11}$$

**প্রকৃত জাঘাত্য-গুণকল ( True Solubility Product ) :** 17.15 নং সমীকরণে যদিও বলা হইয়াছে যে, সিলভার ক্লোরাইডের জাঘাত্য-গুণকল হইল উহার সম্পূর্ণ দ্রবণে  $\text{Ag}^+$  আয়ন ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফলের সমান, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে এইরূপ সংজ্ঞা কেবলমাত্র মোটামুটিভাবে সঠিক। জাঘাত্য-গুণফলের সঠিক সংজ্ঞার গাঢ়ত্বের পরিবর্তে অ্যাক্টিভিটি (activity) ব্যবহার করা প্রয়োজন, যথা :—

$$a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} = K, \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17.18)$$

‘a’ চিহ্ন দ্বারা অ্যাক্টিভিটি নির্দেশ করা হইয়াছে। যেহেতু  $a = \gamma c$  ( $\gamma$  = অ্যাক্টিভিটি গুণাংক ও  $c$  = গাঢ়ত্ব), অতএব 17.18 নং সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \gamma_{\text{Ag}^+} \times [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Cl}^-} \quad \dots \quad (17.19)$$

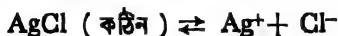
অন্য কোন লবণের ক্ষেত্রে যে সমীকরণ প্রযোজ্য হইবে তাহা অনুরূপভাবে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে।

**জাঘাত্যতার উপর লবণের প্রভাব (Salt Effect on Solubility) :**  $\text{AgCl}$ -এর সম্পূর্ণ দ্রবণে সম-আয়নবিহীন অপর কোন লবণ, যথা  $\text{KNO}_3$ , যুক্ত করিলে লক্ষ্য করা যায় যে, আরও  $\text{AgCl}$  দ্রবীভূত হইতেছে। ইহা অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। ডিবাই-হীউকেল সমীকরণ (Debye-Huckel Equation) হইতে আমরা জানি, দ্রবণের আয়নের মাত্রা বৃদ্ধি করিলে লবণের গড় অ্যাক্টিভিটি গুণফল (activity product) হ্রাস পায়। এই কারণে  $\text{KNO}_3$  সংযোগের ফলে 17.19 নং সমীকরণের  $\gamma$ -পদগুলির মান হ্রাস পায়। সুতরাং,  $K_s$ -এর মান অপরিবর্তিত রাখিতে হইলে গাঢ়ত্ব পদ দুইটির গুণফল- $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$  বৃদ্ধি পাইতে হইবে। সুতরাং, সম-আয়ন-বিহীন যে-কোন লবণ সংযোগের ফলে স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের জাঘাত্য বৃদ্ধি পায়। ইহাকে লবণায়ন ক্রিয়া (salt effect, salting-in) বলা হয়। অলে অতি স্বল্প দ্রবণীয় অনেক প্রোটিন এইরূপ লবণায়ন ক্রিয়ার ফলে কোন-কোন লবণের দ্রবণে যথেষ্ট মাত্রায় দ্রবীভূত হয়।

**সম-আয়ন ক্রিয়া (Common Ion Effect) :** কোন স্বল্প-দ্রবণীয় লবণের জলীয় দ্রবণে সম-আয়নবিশিষ্ট অপর কোন লবণ যুক্ত করিলে ভর-ক্রিয়া সূত্র হেতু

প্রথমোক্ত লবণটির দ্রাব্যতা হ্রাস পাইয়া থাকে। ( ৩১৬ এবং ৩৮৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য ; বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থ সংযোগের ফলাফল )।

17.15 ও 17.16 নং সমীকরণদ্বয়ের সাহায্যে এইরূপ দ্রাব্যতা হ্রাসের মাত্রা যথেষ্ট সঠিকভাবে গণনা করা যাইতে পারে।  $\text{AgCl}$ -এর সম্পৃক্ত দ্রবণে  $\text{KCl}$  যুক্ত করিলে  $\text{Cl}^-$  আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধিহেতু,



সাম্যাবস্থাটি বাম পার্শ্বে স্থানান্তরিত হইবে (অর্থাৎ, কিছু পরিমাণ  $\text{AgCl}$  অধঃক্ষিপ্ত হইবে)। কিন্তু, এই পরিবর্তিত অবস্থাতেও  $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_s (=s^2)$  সমীকরণটি অবশ্যই প্রযোজ্য হইতে হইবে।  $\text{AgCl}$ -এর দ্রাব্যতার নূতন মান যদি  $s'$  হয়, তাহা হইলে লবণটি যেহেতু পুরাপুরি বিয়োজিত, অতএব সম্পৃক্ত দ্রবণে  $\text{Ag}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নের গাঢ়ত্বের অন্তিম মান হইবে যথাক্রমে  $s'$  ও  $(s'+c)$ । কিন্তু, দ্রবণে  $\text{Ag}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নদ্বয়ের উৎস বাহাই হউক না কেন, উহাদের গাঢ়ত্বের গুণফল  $\text{AgCl}$  লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের অবশ্যই সমান হইতে হইবে। সুতরাং লেখা যাইতে পারে :

$$(s') \times (s' + c) = K_s = s^2 \quad \dots \quad (17.20)$$

এই সমীকরণে প্রত্যেকটি গাঢ়ত্ব-পদকে মোল/লিটার বা গ্রাম-আয়ন/লিটার এককে প্রকাশ করিতে হইবে। অধিকন্তর জটিল ধরণের অণুগত লবণের ক্ষেত্রে যে সমীকরণ প্রযোজ্য, তাহা অনুরূপভাবে সহজেই পাওয়া যাইতে পারে।

উদাহরণ 12. জলে লেড সালফেটের দ্রাব্যতা  $1.03 \times 10^{-4}$ । শতাংশ-নর্মাল সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রবণে উহার দ্রাব্যতা গণনা কর।

দ্রাব্যতা গুণফল,  $K_s = s^2 = (1.03 \times 10^{-4})^2 = 1.06 \times 10^{-8}$ ;  $c = 0.01 \text{ (N)} = 0.005 \text{ মোলার}$ ।

$s' \times (s' + c) = s^2$  সমীকরণে উল্লিখিত মান বসাইলে আমরা পাই :

$$s' \times (s' + 0.005) = 1.06 \times 10^{-8}$$

$s'$ -এর মান 0.005-এর তুলনায় যেহেতু নিতান্তই নগণ্য, অতএব বিত্তীয় পদের  $s'$ -কে অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই :  $s' = 2.1 \times 10^{-4}$ । সুতরাং লেখা যাইতেছে যে, দ্রাব্যতার মানের যথেষ্ট পরিবর্তন ঘটে।

## দ্রাব্যতা-গুণফল ও বিশ্লেষণী রসায়ন

( Solubility Product and Analytical Chemistry )

অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া ও দ্রাব্যতা-গুণফল (Precipitation and Solubility Product) : বিশ্লেষণী রসায়নে দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির ওরূপে অপরিহার্য, কারণ

যে-কোন প্রকার অধঃক্ষেপণ ক্রিয়াই এই নীতি দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হইয়া থাকে। যেমন, উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কিউপ্রাস ( $\text{Cu}^+$ ) লবণের দ্রবণে যদি ক্রমশঃ অধিক পরিমাণে ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করা হইতে থাকে, তাহা হইলে দ্রবণে  $\text{Cu}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়নদ্বয়ের গাঢ়ত্ব গুণফল, অর্থাৎ  $[\text{Cu}^+] \times [\text{Cl}^-]$ -এর মান কিউপ্রাস ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল অপেক্ষা অধিক হইবামাত্র  $\text{CuCl}$  লবণটির অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া শুরু হয়। আরও ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করিলে কিউপ্রাস ক্লোরাইড লবণ ক্রমশঃ এই রূপভাবে অধঃক্ষিপ্ত হইতে থাকে যাহাতে দ্রবণে  $[\text{Cu}^+] \times [\text{Cl}^-]$  এর মান কিউপ্রাস ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা-গুণফলে স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং, ক্লোরাইড আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে দ্রবণে অবশিষ্ট  $\text{Cu}^+$  আয়নের গুরুত্ব হ্রাস পায়, এবং অতিরিক্ত পরিমাণ অধঃক্ষেপক আয়ন (এই ক্ষেত্রে  $\text{Cl}^-$  আয়ন) যুক্ত করিয়া দ্রবণে অবশিষ্ট কিউপ্রাস আয়নের গাঢ়ত্বকে অতি নগণ্য মাত্রায় আনা যায়। যে-কোন প্রকার মাত্রিক বিশ্লেষণে অতিরিক্ত পরিমাণ অধঃক্ষেপক পদার্থ যুক্ত করিবার ইহাই মূল কারণ। বিশ্লেষণী রসায়নের বিভিন্ন পদ্ধতির কার্যপ্রণালী ব্যাখ্যায় অধঃক্ষেপণ ক্রিয়ার এইরূপ চিত্র অত্যন্ত সহায়ক।

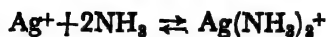
গ্রুপ I : অদ্রবণীয় ক্লোরাইডঃ সিলভার, লেড ও মারকিউরিয়াস মারকারি এই গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত, কারণ উহাদের ক্লোরাইড লবণ জলে প্রায় অদ্রবণীয় এবং অত্যন্ত সাধারণ ধাতুর লবণ জলে দ্রবণীয়।  $20^\circ\text{C}$  তাপ-মাত্রায় এই লবণগুলির দ্রাব্যতা-গুণফলের মান নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

লবণ	দ্রাব্যতা, $\text{g}$ মোল/লিটার	দ্রাব্যতা-গুণফল, $K_s$
$\text{AgCl}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$9 \times 10^{-7}$	$[\text{Hg}_2^{++}] \times [\text{Cl}^-]^2 = 1.1 \times 10^{-18}$
$\text{PbCl}_2$	$3.9 \times 10^{-3}$	$[\text{Pb}^{++}] \times [\text{Cl}^-]^2 = 1.7 \times 10^{-8}$

উপরের তালিকা হইতে এই তিনটি ধাতুর ক্লোরাইড লবণ হিসাবে অধঃক্ষেপণ-ক্রিয়া মাত্রিক ভিত্তিতে বুঝা যাইতে পারে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে,  $\text{PbCl}_2$ -এর  $K_s$ -এর মান অপর লবণ দুইটির  $K_s$ -এর মান অপেক্ষা অনেক বেশী এবং এই কারণেই  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ও  $\text{AgCl}$  মোটামুটিভাবে প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় অধঃক্ষিপ্ত হইলেও  $\text{PbCl}_2$ -এর অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া তুলনামূলকভাবে অনেক বেশী মাত্রায় অসম্পূর্ণ থাকে।

$\text{AgCl}$  জলে অতি বহু দ্রবণীয় হইলেও অ্যামোনিয়াম বথেই দ্রবণীয়।  $\text{Ag}^+$  আয়নের সহিত  $\text{NH}_3$ -র বিক্রিয়ার জলে দ্রবণীয় একটি জটিল আয়ন উৎপন্ন হইবার ফলেই এইরূপ ঘটে :





উল্লিখিত বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবকের মান (ইহার অণুগতককে জটিল আয়নের অস্থানস্থিতি-ধ্রুবক বলা হয়)  $1.7 \times 10^7$ , অর্থাৎ বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা প্রায় পূর্ণাঙ্গুরি দক্ষিণ পার্শ্বে অবস্থান করে। অ্যামোনিয়ার  $\text{AgCl}$ -এর যথেষ্ট জাবাতার ইহাই মূল কারণ।

জাবাতা-গুণফল নীতি প্রয়োগের বিবিধ জটিলতা (Complications in the Application of the Solubility Product Principle) : সরল জাবাতা-গুণফল নীতির প্রয়োগে প্রায়শঃই বিবিধ প্রকার জটিলতার উদ্ভব ঘটে, যথা :—

(i) আয়নীয় মাত্রার (Ionic Strength) প্রভাব।

(ii) অস্ত্রান্ত বিবিধ প্রকার আয়নীয় সাম্যাবস্থার সহাবস্থান—প্রধানতঃ আদ্র'-বিবেষণ ও জটিল আয়ন গঠন।

উল্লিখিত উভয় কারণেই লবণের জাবাতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান (17.16 ও 17.17 নং সমীকরণ) অপেক্ষা অধিক হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। আয়নীয় মাত্রার প্রভাব পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে (৫৮৭ পৃষ্ঠা)। দ্রবণে অস্ত্রান্ত সাম্যাবস্থার প্রভাব  $\text{PbCl}_2$ -এর পূর্বোল্লিখিত তালিকা হইতে সহজেই বুঝা যাইতে পারে; এই তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে,  $\text{PbCl}_2$ -এর জাবাতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান অপেক্ষা অধিক ( $4s^3 > K_s$ )। ইহার কারণ, দ্রবণস্থিত লেড আয়নের যথেষ্ট ভগ্নাংশ লেড আয়নরূপে না থাকিয়া আদ্র'-বিবেষণের ফলে  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  আয়নরূপে থাকে এবং ফলতঃ এই পরিমাণ লেড আয়ন  $\text{PbCl}_2$ -র জাবাতা-গুণফলে কোনরূপ অংশগ্রহণ করে না। এই প্রসঙ্গে আর একটি উদাহরণ আলোচনা করা যাইতে পারে। ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা সিলভার আয়নের অধঃক্ষেপণকালে খুব বেশী অতিরিক্ত পরিমাণ ক্লোরাইড আয়ন যুক্ত করা আবাহনীয়, কারণ তাহা হইলে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা অনুযায়ী ( $\text{AgCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$ )  $\text{AgCl}$  দ্রবীভূত হইবার প্রবণতা দেখা দেয়। বহু ক্ষেত্রেই এইরূপ বিবিধ জটিলতার উদ্ভব হয় এবং এই কারণে অনেক ক্ষেত্রেই লক্ষ্য করা যায় যে, জাবাতার প্রকৃত মান উহার তাত্ত্বিক মান, অর্থাৎ জাবাতা-গুণফলের বর্গমূল (17.16 নং সমীকরণ) অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে (পরবর্তী তালিকা দ্রষ্টব্য)।

গ্রুপ পৃথকীকরণে  $\text{H}_2\text{S}$ -এর প্রয়োগ (Application of  $\text{H}_2\text{S}$  in Group Separation) : জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন সালফাইড যুগ্ম অ্যাসিডরূপে ভঞ্জন-বিয়োজিত হয় :  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ;  $K_s = 1.1 \times 10^{-22}$ ;  $pK_1 = 7.04$ ;  $pK_2 = 14.92$ । এখন, সাধারণ চাপ ও তাপমাত্রায় জলে  $\text{H}_2\text{S}$ -এর জাবাতা মোটামুটি-

ভাবে 0.1 মোল/লিটার; অর্থাৎ 0.1 মোলার। সুতরাং, নিম্নলিখিত (ii) নং সমীকরণ হইতে S-- আয়নের গাঢ়তা পাওয়া যাইতে পারে।

$$(i) \frac{[H^+]^2 \times [S^{--}]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-22}; (ii) [S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-22}}{[H^+]^2}$$

সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, সালফাইড আয়নের গাঢ়তা দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রার উপর নির্ভরশীল এবং দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা একদিকে মোটামুটিভাবে নর্মাল অ্যাসিড হইতে অল্পদিকে অত্যধিক কার্যীয় অবস্থায় পরিবর্তিত করিলে দ্রবণের S-- আয়নের গাঢ়তা যথেষ্ট মাত্রায় পরিবর্তিত করা যাইতে পারে, প্রতি লিটারে প্রায়  $10^{-22}$  হইতে 1 মোলেরও অধিক।

**গ্রুপ II ধাতুসমূহের অধঃক্ষেপণ :** স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা যত অধিক হইবে উহাতে S-- আয়নের গাঢ়তাও ততই হ্রাস পাইবে। সাধারণতঃ গ্রুপ II ধাতুসমূহকে অধঃক্ষিপ্ত করিতে উহাদের দ্রবণকে হাইড্রো-ক্লোরিক অ্যাসিডের আপেক্ষিকে 0.3(N) করিয়া অতঃপর উহার মধ্য দিয়া  $H_2S$  গ্যাস চালনা করা হয়। এইরূপ দ্রবণে (ii) নং সমীকরণ অনুযায়ী S-- আয়নের গাঢ়তা মোটামুটিভাবে  $10 \times 10^{-22}(M)$ -এর কাছাকাছি হইয়া থাকে; সুতরাং এই অবস্থায় কেবলমাত্র সেই সকল সালফাইড লবণই অধঃক্ষিপ্ত হইবে যাহাদের দ্রাব্যতা অত্যন্ত স্বল্প। অবশ্য, আর্দ্রবিয়েষণ ও অশুদ্ধ বহুপ্রকার পার্শ্বক্রিয়ার দরুন প্রকৃত অবস্থা ইহা অপেক্ষা অনেক বেশী জটিল, এবং প্রকৃত অবস্থায় সহিত সরল দ্রাব্যতা-গুণফল নীতির কেবল একটি মোটামুটি সামঞ্জস্য পাওয়া যাইতে পারে মাত্র।  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় দ্রাব্যতা ( $s$ ) ও দ্রাব্যতা-গুণফলের ( $K_s$ ) মান নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইয়াছে।

সালফাইড	বর্ণ	দ্রাব্যতা, $s$ (মোল / লিটার)*	দ্রাব্যতা-গুণফল [ $M^{++}$ ] $\times$ [ $S^{--}$ ]
CdS	হালুদ	$3.1 \times 10^{-10}$	$7.1 \times 10^{-26}$
PbS	কালো	$2.2 \times 10^{-16}$	$3.4 \times 10^{-26}$
CuS	কালো	$2.2 \times 10^{-17}$	$3.5 \times 10^{-26}$
HgS	কালো	$2.1 \times 10^{-23}$	$3 \times 10^{-26}$
FeS	কালো	$1.3 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-10}$
ZnS	সাদা	$3.1 \times 10^{-9}$	$6.9 \times 10^{-26}$
NiS	কালো	$4 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-27}$

\* লক্ষ্য করিতে হইবে যে, জটিল আয়ন গঠন, আর্দ্র-বিয়েষণ ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে দ্রাব্যতার মান দ্রাব্যতা-গুণফলের বর্ণমূল অপেক্ষা প্রায় সর্বক্ষেত্রেই কিছু বেশী হইয়া থাকে (১৯০ পৃষ্ঠারউপর)।

Zn, Mn ইত্যাদি ধাতুর সালফাইড লবণের দ্রাব্যতা-গুণফলের মান তুলনামূলক ভাবে বথেক বেনী এবং উল্লিখিত অবস্থার  $H_2S$  এত বহু মাত্রায় বিরোজিত হয় যে, উৎপন্ন সালফাইড আয়নের বহু গাঢ়তার দ্রবণে ধাতু আয়ন ও সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল উহাদের নিজ নিজ দ্রাব্যতা-গুণফল অপেক্ষা অধিক হইতে পারে না। এবং এই কারণেই এই ধাতুগুলি এই অবস্থায় অধঃক্ষিপ্ত হয় না।

দ্রবণের মধ্য দিয়া যদি  $H_2S$  খুব মধুর গতিতে চালনা করা হয়, তাহা হইলে বিভিন্ন ধাতুর সালফাইড লবণগুলি উহাদের দ্রাব্যতার বিপরীত ক্রমানুযায়ী অধঃক্ষিপ্ত হইবে :—অর্থাৎ, মারকিউরিক সালফাইড (কালো), কপার সালফাইড (কালো), আর্সেনিক সালফাইড (হলুদ), অ্যান্টিমনি সালফাইড (কমলা), টিন সালফাইড (হলুদ বা বাদামী), বিসমাথ সালফাইড (গাঢ় বাদামী), লেড সালফাইড (কালো) ও ক্যাডমিয়াম সালফাইড (হলুদ) ; কারণ দ্রবণে ধাতু আয়ন ও সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল লবণগুলির দ্রাব্যতা-গুণফলকে এই ক্রমানুযায়ী অতিক্রম করে। অবশ্য, লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, অধঃক্ষেপণ ক্রিয়ার ফলে দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রা বৃদ্ধি পায়, যেমন— $Cd^{++} + H_2S \rightleftharpoons CdS + 2H^+$ , এবং ইহার ফলে পরবর্তী অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া বাহত হয় ; বিশেষতঃ  $PbS$ ,  $CdS$ , ইত্যাদি যে সালফাইডগুলি ক্রমপর্যায়ের শেষের দিকে অধঃক্ষিপ্ত হয়, তাহাদের ক্ষেত্রে। সুতরাং, অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া আপাতদৃষ্টিতে সমাপ্ত হইবার পর দ্রবণটিকে লঘু করিয়া উহার অ্যাসিড-মাত্রা 0.25 — 0.3(N)  $HCl$ -এ হ্রাস করিয়া অতঃপর পুনরায়  $H_2S$  চালনা করিলে তবেই  $PbS$  ও  $CdS$  সম্পূর্ণভাবে অধঃক্ষিপ্ত হইবে।

গ্রুপ III ধাতুসমূহের অধঃক্ষেপণ (Precipitation of Group III metals) : অধঃক্ষিপ্ত সালফাইডসমূহকে পরিস্রাবণ দ্বারা পৃথকীকৃত করিয়া পরিস্রবণটিকে (filtrate) উত্তপ্ত করিয়া দ্রবীভূত  $H_2S$  বিতাড়িত করা হয়, নতুবা পরবর্তী ধাপে উহার সহিত অ্যামোনিয়ার বিক্রিয়ার  $S^{--}$  আয়ন উৎপন্ন হইবে। পরিস্রবণটিকে এখন অ্যামোনিয়া (0.1N) ও অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড (3N) দ্বারা ক্ষারীয় করা হয় (পরবর্তী অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। এই অবস্থায় দ্রবণে  $OH^-$  আয়নের গাঢ়ত্ব অত্যন্ত বহু হইয়া থাকে ; অ্যামোনিয়ার বিরোজন-ধ্রুবকের মান ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) হইতে সহজেই গণনা করা যায় যে,  $[OH^-] =$  প্রায়  $6 \times 10^{-7}(N)$  (উদাহরণ 14 দ্রষ্টব্য)।  $OH^-$  আয়নের এইরূপ বহু গাঢ়ত্ব  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  ও  $Cr^{3+}$ -কে

হাইড্রক্সাইড হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত করিবার পক্ষে যথেষ্ট, কিন্তু পরবর্তী গ্রুপগুলির অন্তর্ভুক্ত ধাতুসমূহ এই অবস্থার অধঃক্ষিপ্ত হইতে পারে না।

অধঃক্ষিপ্ত হাইড্রক্সাইডগুলিকে পৃথক করিবার পর অ্যামোনিয় (ammoniacal) দ্রবণটির মধ্য দিয়া  $H_2S$  চালনা করা হয়। ইহার ফলে অ্যামোনিয়াম সালফাইড উৎপন্ন হয় এবং উহার বিয়োজনের ফলে দ্রবণে  $S^{--}$  আয়নের এত অধিক গাঢ়তা উৎপন্ন হয় যে, জিংক, কোবাল্ট, নিকেল ও ম্যাঙ্গানিজ ধাতুসমূহ সালফাইড লবণ হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত হইয়া থাকে।

উদাহরণ 13. N/100 অ্যাসিডযুক্ত দশমাংশ-নর্মাল  $Mn^{++}$  দ্রবণে  $H_2S$  চালনা করিলে ম্যাঙ্গানিজ সালফাইড অধঃক্ষিপ্ত হইবে কি?

(ii)নং (পৃঃ ৩৯১) সমীকরণে  $[H^+] = 0.01$  বসাইলে আমরা পাই:  $[S^{--}] = 10^{-10}$ ; সুতরাং, প্রাপ্ত দ্রবণে  $[Mn^{++}] \times [S^{--}]$ -এর সর্বোচ্চ মান  $0.1 \times 10^{-10} = 10^{-10}$ ; এই মান  $MnS$ -এর দ্রাব্যতা-গুণফল ( $1.4 \times 10^{-15}$ ) অপেক্ষা প্রায় এক লক্ষ ভাগ কম। অতএব,  $MnS$  অধঃক্ষিপ্ত হইবে না।

$NH_4OH$ -এর সহযোগীরূপে  $NH_4Cl$  ব্যবহারের প্রয়োজনীয়তা ( $NH_4Cl$  as an Adjunct to  $NH_4OH$ ):  $NH_4Cl$  এবং  $NH_4OH$  যুক্ত করিলে  $NH_4^+$  সম-আয়নের উপস্থিতি হেতু  $NH_4OH$ -এর তড়িৎবিয়োজন-মাত্রা হ্রাস পায় ( $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ) এবং স্বল্পতর  $[OH^-]$  বিশিষ্ট একটি বাফার দ্রবণ উৎপন্ন হয়।  $OH^-$  আয়নের এইরূপ স্বল্প গাঢ়ত্বও  $Fe$ ,  $Al$  ও  $Cr$ -এর হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল অতিক্রম করিবার পক্ষে যথেষ্ট, কিন্তু  $Mn$ ,  $Mg$  বা  $Ca$ -এর পক্ষে যথেষ্ট নহে, এবং এই কারণেই অধিক দ্রাব্যতা-গুণফলবিশিষ্ট এই লেবোজ হাইড্রক্সাইডগুলি III A গ্রুপে অধঃক্ষিপ্ত হয় না। এই ব্যাপারে সরাসরি দ্রাব্যতা-গুণফল নীতি ছাড়াও জটিল আয়ন গঠনও কিছুটা অংশ গ্রহণ করে।

উদাহরণ 14. 3 (N)  $NH_4Cl$  যুক্ত 0.1 (N) অ্যামোনিয়া দ্রবণে  $OH^-$  আয়নের গাঢ়ত্ব গণনা কর। অ্যামোনিয় বিয়োজন-ধ্রুবক  $1.8 \times 10^{-5}$ ।

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

অ্যামোনিয়া যেহেতু অত্যন্ত স্বল্প মাত্রায় তড়িৎবিয়োজিত হয় অতএব লেখা যাইতে পারে:  $[NH_4OH] = 0.1$  ও  $[NH_4^+] = 3$ ; উল্লিখিত সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই:  $[OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.1/3 = 6 \times 10^{-7}$ ।

বিশুদ্ধ  $NaCl$  প্রস্তুতি (Preparation of pure  $NaCl$ ): সাধারণ লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে  $HCl$  গ্যাস চালিত করিলে সোডিয়াম ক্লোরাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়। ইহার কারণ,  $HCl$  যুক্ত করিবার ফলে দ্রবণে  $Cl^-$ -আয়নের গাঢ়ত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়;

সুতরাং, অবশ্যে  $[Na^+] \times [Cl^-]$ -এর মান সোডিয়াম ক্লোরাইডের জায়াতা-গুণকল হইতে অধিক হইবার ফলে বিস্তৃত  $NaCl$  অধঃক্ষিপ্ত হয়।  $[Ca^{++}]$  এবং  $[Mg^{++}]$  আয়নজাত অবিভক্তিকুলি অবশ্যে বহিরা যায়।

উদাহরণ 15. লেড সালফাইডের জায়াতা-গুণকল  $3.4 \times 10^{-28}$ । সেডের কোন লবণের সহস্রাংশ-মোলাব জ্বরণ হইতে লেড সালফাইডের অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া সবেমাত্র শুরু করিতে সালফাইড আয়নের কত গাঢ় প্রয়োজন? অবশ্যে লেডের লবণটি পুরাপুরি আয়নায়িত অবস্থায় আছে ধরিয়া লও।

$$Pb^{++} \text{ আয়নের গাঢ়ত্ব} = 0.001(M)$$

$$[Pb^{++}] \times [S^{--}] = \text{জায়াতা-গুণকল} = 3.4 \times 10^{-28}$$

$$\text{অর্থাৎ, } 0.001 \times [S^{--}] = 3.4 \times 10^{-28}; \text{ অর্থাৎ, } [S^{--}] = 3.4 \times 10^{-25}$$

উদাহরণ 16. লেডের কোন জ্বরণের  $0.001(M)$  অবশ্যে ন্যূনতম কত পরিমাণ হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড যুক্ত করিলে জ্বরণটিকে  $H_2S$  দ্বারা সম্পূর্ণ করিলেও লেড সালফাইড অধঃক্ষিপ্ত হইবে না?  $H_2S$ -এর  $K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$  ও  $PbS$ -এর  $K_s = 3.4 \times 10^{-28}$ । হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড ও লেড লবণ পুরাপুরি আয়নায়িত অবস্থায় আছে ধরিয়া লও।

$PbS$ -এর অধঃক্ষেপণ সবেমাত্র শুরু করিতে  $S^{--}$  আয়নের গাঢ়ত্ব  $3.4 \times 10^{-25}$  হইতে হইবে (পূর্ববর্তী উদাহরণ দ্রষ্টব্য)। সালফাইড আয়নের এই গাঢ়ত্ব উৎপাদনের জন্য  $H^+$  আয়নের যে গাঢ়ত্ব প্রয়োজন তাহা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড সর্ববিস্তৃত করিবে। এখন,  $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$ -এর ক্ষেত্রে আমরা পাই:

$$[H^+]^2 \times 3.4 \times 10^{-25} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\text{অর্থাৎ, } [H^+] = 5.7 \text{ মোল/লিটার।}$$

সুতরাং,  $5.7(N)$  অপেক্ষা অধিক যে-কোন মাত্রার অ্যাসিড লেড সালফাইডের অধঃক্ষেপণ ক্রিয়া সম্পূর্ণ রোধ করিবে।

উদাহরণ 17.  $BaSO_4$ -এর জায়াতা  $2.3 \times 10^{-4}$  গ্রাম/100 সি.সি. জল। 0.2 গ্রাম  $BaSO_4$  অধঃক্ষেপকে (ক) 1 লিটার জল ও (খ) 1 লিটার  $N/100 H_2SO_4$  দ্বারা দৌত বগিলে লভকবা কত ভাগ ক্রটি হইবে তাহা গণনা কর।  $[Ba : 137.4]$

$$\begin{aligned} \text{(ক) প্রতি লিটার জলে দ্রবীভূত } BaSO_4\text{-এর পরিমাণ} &= 2.3 \times 10^{-4} \times 10 \\ &= 2.3 \times 10^{-3} \text{ গ্রাম} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ লভকবা ক্রটি} = \frac{2.3 \times 10^{-3}}{0.2} \times 100 = 1.15\%$$

(খ)  $BaSO_4$ -এর জায়াতা,  $s = 2.3 \times 10^{-3}/233.4$  মোল/লিটার (যেহেতু, আণবিক ওজন = 233.4)  $= 0.985 \times 10^{-5}$  মোল/লিটার।

$$\text{জায়াতা-গুণকল, } K_s = s^2 = 0.971 \times 10^{-10}$$

ধরা যাক, 1 লিটার  $N/100 H_2SO_4$ -এ  $x$  গ্রাম  $BaSO_4$  দ্রবীভূত হয়।

$$\therefore [Ba^{++}] = x/233.4 \text{ মোল/লিটার।}$$

এখন, সালফেট আয়নের উৎস দুইটি; প্রথমতঃ অবশ্যে  $H_2SO_4$ -এর তড়িৎবিয়োজন ও বিচীর্ণতঃ,

$\text{BaSO}_4$  লবণের বিয়োজন। প্রথম উৎস হইতে দ্রবণে যে পরিমাণ সালফেট আয়ন উৎপন্ন হয় তাহার গাঢ়তা  $0.01(N) = \frac{1}{2} \times 0.01$  মোলাৰ, এবং দ্বিতীয় উৎস হইতে উৎপন্ন সালফেট আয়নের গাঢ়তা  $= x/233.4$  মোলাৰ।

$\therefore \text{SO}_4^{--}$  আয়নের মোট গাঢ়তা  $= [(x/233.4) + 0.01/2]$  গ্রাম-আয়ন/লিটার

$K_s = [\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}]$  সমীকরণে এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$0.971 \times 10^{-10} = [(x/233.4) \times (x/233.4) + 0.005]$$

অর্থাৎ,  $x = 4.53 \times 10^{-6}$  গ্রাম

$\therefore$  শতকরা ভ্রুটি  $= (x/0.02) \times 100 = 0.00227\%$ ।

উদাহরণ 18 অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবক  $1.8 \times 10^{-5}$ ।  $0.01(N)$  অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণের  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়তা ও  $\text{pH}$  গণনা কর।

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K; \text{ অর্থাৎ } \frac{\alpha^2 \times 0.01}{1-\alpha} = 1.8 \times 10^{-5}$$

হব বাশিব  $\alpha$  অগ্রাহ্য করিলে আমরা পাই :  $\alpha = 4.24 \times 10^{-3}$

$\therefore (\text{H}^+) = \alpha/V = \alpha c = 0.01 \times 4.24 \times 10^{-3} = 4.24 \times 10^{-4}$  গ্রাম-আয়ন/লিটার

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (4.24 \times 10^{-4}) = 3.37$  (পৃ: ৪১৭; ১: নং প্রথম উদাহরণ)।

## প্রশ্নমালা

1. অস্ফোল্ড লঘুতা সূত্র প্রতিপন্ন কর এবং উহার সীমাবদ্ধতা আলোচনা কর। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা ও বিয়োজন-ধ্রুবক পরীক্ষার দ্বারা নির্ণয় করিবে কিরূপে?

অ্যামোনিয়া দ্রবণের অস্ফোল্ড লঘুতা সূত্র ধ্রুবক  $17 \times 10^{-6}$ ।  $25^\circ\text{C}$  তাপ-মাত্রায়  $0.1(M)$  অ্যামোনিয়া দ্রবণে  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়তা ও অ্যামোনিয়ার বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর ( $K_w = 1 \times 10^{-14}$ )। [ $1.304 \times 10^{-2}$ ;  $7.7 \times 10^{-11}$ ]

2. দুইটি অ্যাসিড  $\text{HA}_1$  ও  $\text{HA}_2$ -এর দুইটি দ্রবণের বিয়োজন-মাত্রা যথাক্রমে  $\alpha_1$  ও  $\alpha_2$  এবং বিয়োজন-ধ্রুবক যথাক্রমে  $K_1$  এবং  $K_2$ । প্রমাণ কর যে, যদি  $[\text{H}^+]_1 = [\text{H}^+]_2$  হয় তবে তাহারা সম-হাইড্রিক (iso-hydric), অর্থাৎ এই দুইটি দ্রবণকে যে কোন পরিমাণে মিশাইলেও অ্যাসিড দুইটির বিয়োজন-মাত্রা পরিবর্তিত হয় না।

[আভাস : মূল দ্রবণ-দুটির ও মিশ্রিত দ্রবণের উপর লঘুতা সূত্র প্রয়োগ কর]

3. (ক) প্রমাণ কর যে, দুইটি মৃদু অ্যাসিডের সম মাত্রার দ্রবণে  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়ত্বের অনুপাত দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নহে।

(খ) অ্যাসিডদ্বয়ের বিয়োজন-ধ্রুবকের অনুপাত যদি 100 হয়, তাহা হইলে প্রমাণ কর যে অ্যাসিডদ্বয়ের যে-কোন সম মাত্রার দুইটি দ্রবণের  $\text{pH}$ -এর অন্তরফল একক হইবে।

4. অ্যামোনিয়া ও অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের মান পরস্পর সমান। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের কোন একটি দ্রবণের  $pH$  3.2 হইলে সমমাত্রার অ্যামোনিয়া দ্রবণের  $pH$  কত হইবে ( $K_w = 10^{-14}$ )? জলের  $K_w$ -র একক কি? [10.8; গাঢ়ত্ব<sup>৩</sup>]

5. নিম্নলিখিত তথ্যাদি হইতে মনোব্রোমোঅ্যাসেটিক অ্যাসিডের তড়িৎ-বিয়োজন-মাত্রা গণনা কর :—

$V$ (লিটার)	32	128	$\infty$
তুলাংক পরিবাহিতা, $\Lambda$	73.2	130.4	385.9

অ্যাসিডটির বিয়োজন-ধ্রুবকের মান কত?

[18.9% ; 33.7% ; 1.39 ;  $1.35 \times 10^{-3}$ ]

6. প্রমাণ কর যে, যে-কোন মৃদু অ্যাসিডের  $pH$  তাহার গাঢ়ত্ব  $c$ -এর সঙ্গে নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে সম্পর্কিত—

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) \quad \dots \quad (17.21)$$

এই সমীকরণের সাহায্যে উদাহরণ 18-এর সমাধান কর।

7. জল রন্ধন মাত্রার তড়িৎবিয়োজিত হয়—ইহার পরীক্ষামূলক প্রমাণ কি? পরিবাহিতা জল কাহাকে বলে? রসায়নগারে ইহা কিরূপে প্রস্তুত করা হয়?

8. ধরা যাক, বিশুদ্ধ জলের একটি নমুনার সকল  $H^+$  আয়ন ও  $OH^-$  আয়ন মুহূর্তের মধ্যে অপসারিত করা হউল। এই জল কি সম্পূর্ণ তড়িৎ-অপরিবাহী হইবে? বিশদ আলোচনা কর।

9.  $25^\circ C$  তাপমাত্রার এক সি.সি.-র দশ লক্ষ ভাগের এক ভাগ জলে হাইড্রোজেন আয়নের সংখ্যা গণনা কর ( $K_w = 10^{-14}$ )। [6 কোটি 3 লক্ষ]

10. তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে জলের আয়নীয় গুণফল বৃদ্ধি পায়। লবণের আর্ধ-বিশ্লেষণ মাত্রা এবং (i) তীব্র অ্যাসিড ও (ii) তীব্র ক্ষারের লঘু দ্রবণের  $pH$  ইহার ফলে কিরূপে প্রভাবিত হয় তাহা আলোচনা কর।

11. সোডিয়াম কার্বনেট দ্রবণ ক্ষারীয় ও কপার সালফেট দ্রবণ আম্লিক কেন তাহা ব্যাখ্যা কর।

12. 0.01(N) দ্রবণে KCN-এর আর্ধবিশ্লেষণ মাত্রা শতকরা 4 ভাগ। উহার আর্ধবিশ্লেষণ ধ্রুবকের মান কত? হাইড্রোসায়ানিক অ্যাসিডের বিয়োজন-ধ্রুবকের সহিত KCN-এর আর্ধবিশ্লেষণ ধ্রুবকের সম্পর্ক কি? [ $1.66 \times 10^{-5}$ ]

13. “ক্যাটায়নীয় আর্ধবিশ্লেষণ ক্ষারীয় দ্রবণে এবং অ্যানায়নীয় আর্ধ-বিশ্লেষণ আম্লিক দ্রবণে অপেক্ষাকৃত অধিকতর মাত্রায় ঘটিয়া থাকে”—ইহার কারণ কি?

14. “স্রাব্যতা-গুণফল” বলিতে কি বুঝ? দ্বি-আয়নীয় তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থের স্রাব্যতা ও স্রাব্যতা-গুণফলের পারস্পরিক সম্পর্ক কি? কি কি কারণে এই সরল সম্পর্কটির প্রয়োগ-কালে অটলতার উদ্ভব হয়?

বিশ্লেষণী রসায়নের বিভিন্ন বিক্রিয়া ইহা দ্বারা কি ভাবে ব্যাখ্যা করা যায়?

সিলভার ব্রোমেটের 1 লিটার সম্পৃক্ত দ্রবণে 0.0081 মোল লবণ থাকে। এই দ্রবণে 0.0785 মোল সিলভার নাইট্রেট যুক্ত করা হইল। দ্রবণে উভয় লবণই পুরাপুরি বিয়োজিত অবস্থায় থাকে যদিও লইলে সিলভার ব্রোমেটের দ্রাব্যতার নূতন মান কত হইবে গণনা কর। [0.00081 মোল/লিটার]

15.  $28^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{BaSO}_4$ -এর দ্রাব্যতা 0.002334 গ্রাম/লিটার। লবণটি পুরাপুরি আয়নায়িত করিয়া উহার দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর।  
[ $1 \times 10^{-10}$ ]

$28^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় 1.32 গ্রাম/লিটার মাত্রার অ্যামোনিয়াম সালফেট দ্রবণে বেরিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা কত হইবে? দ্রবণে উভয় লবণই পুরাপুরি বিয়োজিত হয় যদিও লও ( $\text{Ba}=137.4$ )। [প্রায়  $233 \times 10^{-9}$  গ্রাম/লিটার]

লেড আয়োডাইড ও লেড ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা যথাক্রমে 0.7 গ্রাম/লিটার ও  $3.1 \times 10^{-2}$  মোল/লিটার। উহাদের দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর। [ $1.4 \times 10^{-8}$ ;  $1.2 \times 10^{-8}$ ]

16.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -এর বিয়োজন-ধ্রুবক  $1.8 \times 10^{-5}$ । ম্যাগনেসিয়াম হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা-গুণফল  $1.22 \times 10^{-11}$ । 50 (N) সি. সি.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ও 50 সি. সি. (N)- $\text{MgCl}_2$  দ্রবণের মিশ্রণে সর্বনিম্ন কত গ্রাম কঠিন  $\text{NH}_4\text{Cl}$  যুক্ত করিলে  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -এর অবশেষটি দ্রবীভূত হইবে? যদিও লও যে, কঠিন  $\text{NH}_4\text{Cl}$  দ্রবীভূত করিবার কালে দ্রবণের আয়তনের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিতেছে না এবং প্রথম লবণ সম্পূর্ণ মাত্রায় ডিফিনিয়োজিত হইতেছে।

[1.29 (N) $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 6.89 গ্রাম/100 সি. সি.]

17. অজৈব ক্ষারের আয়িক বিশ্লেষণকালে দ্বিতীয় গ্রুপে হাইড্রোক্সোয়িক অ্যাসিড ও তৃতীয় গ্রুপে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড কেন ব্যবহার করা হয় তাহা ডিফিনিয়োজন ভঙ্গুর ভিত্তিতে ব্যাখ্যা কর।

18.  $\text{AgCl}$ -এর অম্লীয় দ্রবণে  $\text{KCl}$  যুক্ত করিতে থাকিলে  $\text{AgCl}$ -এর দ্রাব্যতা প্রথমে ক্রমশঃ হ্রাস পাইতে থাকে, অবশেষে কোন নিম্নতম মানে উপনীত হইয়া অতঃপর দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাইতে থাকে, কিন্তু  $\text{KNO}_3$  যোগ করিলে  $\text{AgCl}$ -এর দ্রাব্যতা প্রথম হইতেই বৃদ্ধি পায়। ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

19. “দ্রাব্যতা-গুণফল” বলিতে কি বুঝ?  $18^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায়  $\text{AgCl}$ -এর দ্রাব্যতা প্রতি লিটার জলে 0.0015 গ্রাম। (ক) লবণটির দ্রাব্যতা-গুণফল গণনা কর। (খ)  $\text{AgCl}$ -এর সম্পৃক্ত দ্রবণে যদি এমন পরিমাণ  $\text{NaCl}$  যুক্ত করা হয় যাহাতে দ্রবণে  $\text{NaCl}$ -এর গাঢ়ত্ব হয় 0.4585 গ্রাম/লিটার, তাহা হইলে কি পরিমাণ  $\text{AgCl}$  দ্রবীভূত অবস্থায় থাকিবে গণনা কর। [ $\text{Na}=23.4$ ;  $\text{Cl}=35.5$ ;  $\text{Ag}=108.0$ ]  
[ $1.09 \times 10^{-10}$ ;  $2.01 \times 10^{-8}$  গ্রাম/লিটার]

20. “ম্যাগনেসিয়াম হাইড্রক্সাইড অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে দ্রবণীয়, কিন্তু সোডিয়াম বা পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে অদ্রবণীয়”—ইহার কারণ কি?



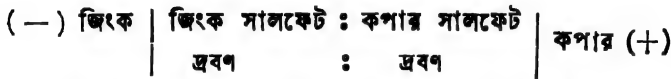
## অষ্টাদশ অধ্যায়

### তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ

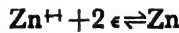
### (Electrochemical Cells)

গ্যালভানীয় কোষ (Galvanic Cells) : যে কোষে কোন প্রকার ভৌত-রাসায়নিক প্রক্রিয়ার দ্বারা তড়িৎপ্রবাহ উৎপন্ন করা যায় তাকে গ্যালভানীয় কোষ, অথবা আধুনিক রীতি অনুযায়ী, তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ (electrochemical cell) বলা হয়। যুক্ত বর্তনী অবস্থায় যে-কোন কোষের তড়িৎ-দ্বারদ্বয়ের বিভবপ্রভেদকে কোষটির তড়িৎচালক বল (E.M.F.) বলে।

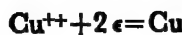
#### ড্যানিয়েল কোষ



কোষের তড়িৎচালক বলের উৎপত্তি অনুধাবন করা বিশেষ কঠিন নহে। সাধারণ ড্যানিয়েল কোষে জিংক ও কপারের দুইটি তড়িৎদ্বার যথাক্রমে জিংক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয় এবং দ্রবণ দুইটিকে একটি সহিদ্র পর্দা দ্বারা পৃথকীকৃত রাখা হয়। জিংক সালফেট দ্রবণে জিংক আয়ন,  $Zn^{++}$ , আছে ; সুতরাং, ধাতব জিংক দ্রবণের সংস্পর্শে আনিলে কঠিন জিংক ও জিংক আয়নের মধ্যে নিম্নলিখিতরূপ সাম্যাবস্থার উৎপত্তি ঘটে ( $e =$  ইলেকট্রন) :

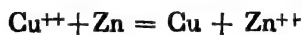


বস্তুতঃপক্ষে, কঠিন জিংকে অবশ্যই ইলেকট্রনের অভিত্য আছে এবং উহাই ধাতুটির পরিবাহিতা ধর্মের মূল কারণ। সুতরাং, কঠিন জিংকে জিংক সালফেট দ্রবণের সংস্পর্শে আনিলে উহাদের পারস্পরিক সংস্পর্শ-তলে ইলেকট্রনের কোন একটি নির্দিষ্ট চাপ সৃষ্টি হয়, বাহার ফলে জিংক-তড়িৎদ্বার ও দ্রবণের মধ্যে কোন নির্দিষ্ট বিভবপ্রভেদের উৎপত্তি ঘটে। অনুরূপভাবে, কপার-তড়িৎদ্বার ও কপার সালফেট দ্রবণের পারস্পরিক সংস্পর্শতলেও নিম্নলিখিত রূপ সাম্যাবস্থার ফলে একটি নির্দিষ্ট ইলেকট্রনের চাপ সৃষ্টি হয় এবং এই কারণে, কোন নির্দিষ্ট বিভবপ্রভেদ উৎপন্ন হয় :



আলোচ্য ক্ষেত্রে জিংক তড়িৎদ্বারে ইলেকট্রনীর চাপ কপার তড়িৎদ্বারের অনুরূপ চাপ অপেক্ষা অধিক হইয়া থাকে এবং ইহার ফলে, তড়িৎদ্বার

দুইটিকে একটি বাহ্যিক তার দ্বারা যুক্ত করিলে জিংক হইতে কপারে স্থায়ী ইলেকট্রন-প্রবাহ উৎপন্ন হইয়া উভয়ের বিভব সমান করিতে সচেষ্ট হয়। অবশ্য, এই ইলেকট্রন-প্রবাহের ফলে আরও অধিক পরিমাণ জিংক আয়নায়িত হইয়া জিংক আয়নরূপে দ্রবণে প্রবেশ করে এবং আরও কপার আয়ন ধাতব কপার রূপে কপার তড়িৎদ্বারে সঞ্চিত হয়, অর্থাৎ নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে এবং তাহারই কস্বরূপ স্থায়ী তড়িৎপ্রবাহের উৎপত্তি হয় :



সুতরাং, যে-কোন বৈদ্যুতিক কোষ প্রকৃতপক্ষে কোন ভৌত-রাসায়নিক পদ্ধতির শক্তিকে তড়িৎশক্তিতে রূপান্তরিত করিবার কৌশল মাত্র।

**পর্যাবর্ত্য ও অপার্যাবর্ত্য কোষ ( Reversible and Irreversible Cell ) :**  
কোষ-বিক্রিয়ার আলোচনার তাপগতীয় পদ্ধতি অবলম্বন করিতে হইলে প্রথমেই যাবতীয় কোষকে পর্যাবর্ত্য ও অপার্যাবর্ত্য এই দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা প্রয়োজন, কারণ তাপগতীয় পদ্ধতি কেবলমাত্র প্রথম শ্রেণীর কোষের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। তাপগতিবিজ্ঞান অনুসারে (১৭৯ পৃষ্ঠা) পর্যাবর্ত্যতার সংজ্ঞার দুইটি মূল শর্ত আছে : (ক) পদ্ধতিটি এমনভাবে নিম্পন্ন হইতে হইবে, যাহাতে চালক-বলের মান উহার বিপরীতমুখী বল অপেক্ষা সর্বদা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক হয়, এবং (খ) সিস্টেমের উপর যদি এমন একটি বাহ্যিক চাপ প্রয়োগ করা হয়, যাহার মান উহার চালক বল অপেক্ষা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক, তাহা হইলে পদ্ধতিটি সম্পূর্ণ বিপরীত দিকে চালিত হইবে। যে কোষের ক্ষেত্রে এই দুইটি শর্ত প্রযোজ্য, তাহাকে পর্যাবর্ত্য কোষ বলা হয়।

ধরা যাক, কোন ড্যানিয়েল কোষে এমন বাহ্যিক তড়িৎচালক বল প্রয়োগ করা হইল, যাহা কোষটির নিজস্ব তড়িৎচালক বল অপেক্ষা ন্যূনতম পরিমাণে কম। এই ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়াটি ( $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$ ) অতি মন্থগতিতে বাম পার্শ্ব হইতে দক্ষিণ পার্শ্বের দিকে অগ্রসর হইবে। ধরা যাক, বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণদিকে কিছুদূর অগ্রসর হইবার পর বাহ্যিক তড়িৎচালক বল বৃদ্ধি করিয়া কোষের নিজস্ব তড়িৎচালক বল অপেক্ষা স্বল্পতম পরিমাণে অধিক করা হইল। কোষ-বিক্রিয়াটি বিপরীতদিকে, ( $\text{Cu} + \text{Zn}^{++} \leftarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}$ ) অগ্রসর হইবে, এবং বাহ্যিক প্রযুক্ত তড়িৎচালক বলটি যথেষ্ট সময়ব্যাপী প্রয়োগ করিলে কোষটি পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হইবে। এই ধরনের কোষকে পর্যাবর্ত্য কোষ বলা হয়। সঠিক বিচারে এই কোষটিও অবশ্য, সম্পূর্ণ পর্যাবর্ত্য নহে, কারণ কোষটিতে তড়িৎপ্রবাহ উৎপন্ন হওয়ারাকালীন উহার সহিত্র পদার্থ দিয়া যে

ব্যাপন-ক্রিয়া ঘটে তাহাকে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরাইয়া লওয়া অসম্ভব। বাহ্যিক, যাবতীয় তাপ্তিক আলোচনাদিতে উহাকে আদর্শ পরাবর্ত্য কোষ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোষের যে-কোন একটি অংশের কার্যপ্রণালী আংশিকভাবেও অপরাবর্ত্য হইলে কোষটি স্বয়ং অপরাবর্ত্য হইয়া পড়ে। অনেক কোষে গ্যাস নির্গত হয় ; স্পষ্টতঃই, বাহ্যিক কোন তড়িৎচালক বল প্রয়োগ দ্বারা নির্গত গ্যাসকে পুনরায় স্বস্থানে ফিরাইয়া লওয়া অসম্ভব। এই ধরনের কোষকে অপরাবর্ত্য বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে।

**পরাবর্ত্য কোষের মুক্ত-শক্তি (Free Energy of Reversible Cell) :** তাপগতি-বিজ্ঞান অধ্যায়ে পূর্বেই প্রতিপন্ন করা হইয়াছে (১৯৭ পৃষ্ঠা) যে, কোন রাসায়নিক বিক্রিয়াকে পরাবর্ত্যভাবে নিম্পন্ন করিলে উহা হইতে অবশ্যই কিছু পরিমাণ বাহ্যিক কার্য পাওয়া যাইতে পাবে, এবং কোন নির্দিষ্ট তাপে ও কোন স্থির তাপমাত্রায় বিক্রিয়াটি নিম্পন্ন করা হইলে প্রাপ্ত নীট কার্যের মান সিস্টেমের গিব্‌স মুক্ত-শক্তি হ্রাস ( $-\Delta G$ )-এর সমান (সমীঃ ১০.২০) হইবে। কিছু পরিমাণ তড়িৎকে কোন বিভবপ্রভেদের মধ্য দিয়া স্থানান্তরিত করিতে হইলে যে পরিমাণ বৈদ্যুতিক কার্য প্রয়োজন তাহা তড়িৎের পরিমাণ ও বিভবপ্রভেদের গুণফলের সমান। যেহেতু, এক রাসায়নিক তুল্যাংক পরিমাণ সকল পদার্থের তড়িৎের পরিমাণ হইল এক ফ্যারাডে (F), অতএব যে কোষ-বিক্রিয়া  $n$  রাসায়নিক তুল্যাংকের সহিত সংশ্লিষ্ট, তাহাতে  $nF$  পরিমাণ তড়িৎ চালনা করিতে হইবে। কোষের তড়িৎচালক বল যদি  $E$  হয়, তাহা হইলে বৈদ্যুতিক কার্যের মান হইবে  $nFE$ । সুতরাং, আমরা পাই :

$$\text{মুক্ত-শক্তির হ্রাস} = \text{কৃত বৈদ্যুতিক কার্য} \quad \dots (18.1)$$

$$\text{অর্থাৎ, } -\Delta G = nFE ; \text{ অর্থাৎ, } \boxed{\Delta G = -nFE} \quad \dots (18.2)$$

**গিব্‌স-হেল্মহোল্‌ৎজ্ সমীকরণের প্রয়োগ (Application of Gibbs-Helmholtz Equation) :** যে-কোন তড়িৎকোষের বৈদ্যুতিক কার্যক্ষমতা অর্থাৎ নীট কার্য,  $nFE$ , আমরা সহজেই পরিমাপ করিতে পারি এবং কোষ-বিক্রিয়ার উদ্ভূত তাপ ( $Q_p$ ) ক্যালরিমিটার দ্বারা নির্ধারণ করিতে পারি। এখন প্রশ্ন হইল এই যে, এই দুইটি শক্তির মান কি সমান হইবে? ইহার উত্তর অবশ্য সাধারণতঃ 'না'-ই হইবে কারণ,  $\Delta G - \Delta H$  সাধারণতঃ শূন্য নহে ; ইহা  $T\Delta S$ -এর সমান [সমীঃ ১০.১৯ :  $\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$ ]।

$$\Delta G - \Delta H = T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \dots \quad (\text{সমী: 10.30})$$
$$nFE = Q_p + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (18.3)$$

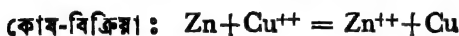
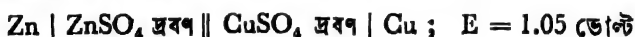
এই সমীকরণটিতে হির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ( $-\Delta H$ ; অর্থাৎ,  $Q_p$ ) এবং কোষের তড়িৎচালক বল ও উহার তাপমাত্রা-গুণাংকের সম্পর্ক প্রকাশ করা হয়রাছে। উপরোক্ত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায়, তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে যে কোষের তড়িৎ-চালক বল বৃদ্ধি পায় তাহার ক্ষেত্রে উৎপন্ন তড়িৎশক্তির মান ( $nFE$ ) কোষ-বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ ( $-\Delta H$  অথবা  $Q_p$ ) অপেক্ষা অধিক; অপরদিকে, তড়িৎচালক বলের তাপমাত্রা-গুণাংক ঋণাত্মক হইলে রাসায়নিক শক্তি ( $Q_p$ ) তড়িৎশক্তি অপেক্ষা অধিক হয়। যে কোষের ক্ষেত্রে তাপমাত্রা পরিবর্তনের সহিত তড়িৎচালক বল পরিবর্তিত হয় না, সেই ক্ষেত্রে হির চাপে বিক্রিয়া-তাপ ( $-\Delta H$ ), মুক্ত-শক্তি হ্রাস ( $-\Delta G$ ; অর্থাৎ,  $nFE$ )-এর সমান হইবে এবং কোষটি কার্যকরী থাকাকালীন উহাতে কোনরূপ তাপের পরিবর্তন ঘটিবে না। কারণ, বিক্রিয়ার রাসায়নিক শক্তি ও উৎপন্ন তড়িৎশক্তি পরস্পর সম্পূর্ণ সমান। সুতরাং, সংক্ষেপে লেখা যাইতে পারে:

"	"	"	"	ভাঙ্গ	"	"	"	"	"	কম।
"	"	"	"	"	পরিবর্তিত না হয়.	"	"	"	Q <sub>৭-এর</sub>	সমান।

५५

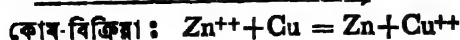
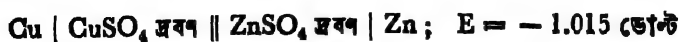
যে বৈদ্যুতিক কোষে উপরোক্ত রাসায়নিক বিক্রিয়াটি সংঘটিত হয় তাহা প্রস্তুত করিতে হইলে একটি তড়িৎঘার ও একটি  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$  তড়িৎঘারকে (অর্থাৎ, সিলভার ক্লোরাইডের আন্তরণযুক্ত সিলভার)  $0.555$  মোলাল ত্রিক ক্লোরাইড দ্রবণে নিমজ্জিত করিতে হইবে। বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা যায়,  $0^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় এই কোষের তড়িৎচালক বল  $1.015$  ভোল্ট এবং উহার তড়িৎচালক বলের তাপমাত্রা-গুণাংক প্রতি ডিগ্রীতে  $4.02 \times 10^{-4}$  ভোল্ট।  $18.3$  নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে বৈদ্যুতিক কার্যবলি পদের যে মান (জুল এককে) পাওয়া যায়, তাহাকে  $4.1833$  দ্বারা ভাগ করিয়া ক্যালরিতে পরিবর্তিত করিলে আমরা পাই, —  $\Delta H = 51,990$  ক্যালরি। ক্যালরিমিতি দ্বারা প্রাপ্ত বিক্রিয়া-তাপের মান  $52,050$  ক্যালরি ; ইহা পূর্বোল্লিখিত মানের সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ। সুতরাং, যে সকল বিক্রিয়াকে কোন বৈদ্যুতিক কোষে পরাবর্ত্যভাবে নিম্পন্ন করা যাইতে পারে তাহাদের বিক্রিয়া-তাপ কেবল কোষের তড়িৎচালক বল পরিমাপ দ্বারা পাওয়া যাইতে পারে।

প্রতীক, সংকেত ও চিহ্ন ব্যবহার সংক্রান্ত রীতি (Notations, Formulae & Sign Convention) : আমরা International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)-এর সুপারিশ অনুসরণ করিব। তড়িৎরাসায়নিক কোষকে উহার রাসায়নিক সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা হইবে। যথা—



উল্লম্ব রেখা (:) বৈদ্যুতিক সংস্পর্শ প্রকাশ করে ও ডবল উল্লম্ব রেখা (||) দুইটি অর্ধকোষের সন্ধিস্থল নির্দেশ করে, যে সন্ধিস্থলের সন্ধি-বিভব অপনয়নের উদ্দেশ্যে অথবা উহা যতদূর সম্ভব কমাইবার উদ্দেশ্যে অর্ধকোষ দুইটির মধ্যে একটি লবণ-সেতু (Salt bridge) অর্থাৎ,  $\text{KC}$  কিংবা  $\text{KNO}_3$ -এর সম্পৃক্ত দ্রবণ স্থাপন করা হইয়াছে। তাঁর চিহ্নটি কোষ-অভ্যাহারে তড়িৎপ্রবাহের দারোপিত দিক নির্দেশ করে। IUPAC-এর এই রীতির মূল বথ হইল দুইটি :—

(1) ডানদিকের অর্ধকোষটিকে পজিটিভ (+) তড়িৎঘার মনে করিতে হইবে, ইহার প্রকৃত মেরু (+) কিংবা (—) যাংাই হউক না কেন। সুতরাং উপরোক্ত কোষটিকে নিম্নলিখিত রূপে বিপরীত ভাবে প্রকাশ করাও কিছুদূর তথ্যোক্তিক হইবে না :



(২) সুতরাং, বাঁদিকের অর্ধকোষে জারণ ও ডানদিকের অর্ধকোষে বিজারণ হয় ধরিতে হইবে। ইহা হ্রদরজম করা খুঁই সহজ, কারণ ইলেকট্রনগুলি বাহিরের তারে নেগেটিভ ( - ) থেকে হইতে পজিটিভ (+) থেকে-এর দিকে প্রবাহিত হইবে, সুতরাং পজিটিভ ডড়িংঘারে ইলেকট্রনগুলি বিজারণ ঘটাইবে।

(৩) যে-কোন কোষ বেহেতু দুইটি ডড়িং-ঘারের বিভবের অন্তরকল, অতএব লেখা বাইতে পারে :

$$E = E \text{ (Right-hand Half-cell)} - E \text{ (Left-hand Half-cell)} \\ = E_R - E_L \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (18.5)$$

পরাবর্ত্য কোষের ডড়িংচালক বলের তাপগতীয় প্রতিপাদন (Thermodynamic Derivation of E.M.F. of Reversible Cells) : যে সকল কোষবিক্রিয়া বা ডড়িংঘার-বিক্রিয়াকে রাসায়নিক সমীকরণের আকারে প্রকাশ করা সম্ভব, তাহাদের ক্ষেত্রে ঐরূপ বিক্রিয়া হইতে কি পরিমাণ ডড়িংবিভব পাওয়া বাইতে পারে তাহা সহজেই গণনা করা যায়। ঐরূপ গণনাপদ্ধতির মূল ভিত্তি ঐই যে, তাপগতীয় মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন,  $\Delta G$ , 14.18 নং ও 18.2 নং সমীকরণ দ্বারা। যথাক্রমে গাঢ়ত্ব ও ডড়িংবিভবের সহিত সম্পর্কিত ; সুতরাং ঐই দুইটি সমীকরণের সাহায্যে ডড়িংবিভবের সহিত গাঢ়ত্বের সম্পর্ক সহজেই পাওয়া বাইতে পারে। ধরা যাক, কোন কোষের কোষ-বিক্রিয়া নিম্নরূপ :



চাপকে গাঢ়ত্বে পরিবর্তিত করিলে 14.18 ও 14.19 নং সমীকরণের সাহায্যে বিক্রিয়াটির মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা বাইতে পারে :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G] \times [H] \times \dots}{[A] \times [B] \times \dots} \quad \dots \quad (18.6)$$

$\Delta G$  ও  $\Delta G^\circ$ -এর পরিবর্তে যথাক্রমে  $-nFE$  ও  $-nFE^\circ$  লিখিলে আমরা পাই :

$$E \text{ (Cell)} = E^\circ \text{ (Cell)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[G] \times [H] \times \dots}{[A] \times [B] \times \dots} \quad \dots \quad (18.7)$$

$$E \text{ (Cell)} = E^\circ \text{ (Cell)} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \dots \quad (18.8)$$

18.8 নং সমীকরণের  $Q$  রাশিটির আকার ভর-ক্রিয়া ধ্রুবক,  $K$ -এর অনুরূপ। যে-কোন নির্দিষ্ট কোষের ক্ষেত্রে  $E^\circ$ -র মান ধ্রুবক, কারণ উহা আদর্শ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন ( বাহা অবস্থাই একটি ধ্রুবক রাশি),  $\Delta G^\circ$ -র সহিত সম্পর্কিত :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\therefore E^\circ \text{ (Cell)} = E^\circ_R - E^\circ_L \quad \dots \quad \dots \quad (18.9)$$

এখানে  $E^\circ_R$  ও  $E^\circ_L$  যথাক্রমে বনামক (Right-hand) ও বামামক (Left hand) তড়িৎঘোরের বৈশিষ্ট্যসূচক ধ্রুবক (পরবর্তী আলোচনার দেখানো হইবে যে, এই ধ্রুবকদ্বয়কে আদর্শ তড়িৎঘোর বিভব বলা হয়)। অতএব, যে-কোন সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বলের মান নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$E(\text{Cell}) = [E^\circ_R - E^\circ_L] - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \dots \quad (18.10)$$

নিম্নে বিশেষ ধরনের কয়েকটি ক্ষেত্রে এই সমীকরণটির প্রয়োগপদ্ধতি আলোচনা করা হইয়াছে।

সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বল (E.M.F of a Complete Cell) :  
উল্লিখিত 18.10 নং সমীকরণটির সাহায্যে যে-কোন কোষের তড়িৎচালক বলের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে :—

প্রথম ধাপ : কোষটিকে উপযুক্ত প্রতীকের সাহায্যে লিখিতে হইবে ; অতঃপর কোষ-বিক্রিয়াকে কোষের অভ্যন্তরে বাম হইতে দক্ষিণ পার্শ্বে তড়িৎ প্রবাহের সামিল করিয়া লিখিতে হইবে। অর্থাৎ ডাইনের অর্ধকোষে, বিজারণ; বামদিকে জারণ।

দ্বিতীয় ধাপ : (i) উল্লিখিত কোষ-বিক্রিয়াটির সাম্য-ধ্রুবকের আকারের স্থান একটি রাশি (Q) লিখিতে হইবে।

(ii) Q রাশিটিতে সকল কঠিন, তরল ও গ্যাসীয় (একক চাপে) পদার্থ-সমূহের গাঢ়ত্বের মান একক লিখিতে হইবে, কারণ প্রচলিত রীতি অনুযায়ী আদর্শ অবস্থার সকল পদার্থের গাঢ়ত্বের মান একক।

তৃতীয় ধাপ : (i) 18.10 নং সমীকরণ হইতে কোষের তড়িৎচালক বল,  $E(\text{Cell})$ , পাওয়া যাইবে।

(ii)  $E(\text{Cell})$ -কে সংগঠক অর্ধ-কোষদ্বয়ের অন্তরফলরূপে (অর্থাৎ  $E = E_R - E_L$ ) দুই অংশে বিভক্ত করাও যাইতে পারে।

তড়িৎচালক বল গণনার কয়েকটি উদাহরণ :

প্রথম উদাহরণ :  $\text{Zn} ; \text{ZnSO}_4(\text{C}_1) \parallel \text{CuSO}_4(\text{C}_2) ; \text{Cu}$  (ড্যানিয়েল কোষ)

প্রথম ধাপ :—কোষ-বিক্রিয়া :  $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$

দ্বিতীয় ধাপ :—  $Q = \frac{[\text{Cu}] \times [\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}] \times [\text{Zn}]} = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$  (কারণ, [কঠিন] = 1)

তৃতীয় ধাপ :—  $E = (E^\circ_R - E^\circ_L) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$

$$\left( E^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{++}] \right) - \left( E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{++}] \right) \dots (18.11)$$

দ্বিতীয় উদাহরণ :  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (c) || \text{KCl}, \text{HgCl} (s) | \text{Hg}$

প্রথম ধাপ :—কোষ-বিক্রিয়া :  $\text{Ag} + \text{HgCl} (s) = \text{Ag}^+ + \text{Hg} + \text{Cl}^-$

দ্বিতীয় ধাপ :—  $\therefore Q = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Hg}][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}][\text{HgCl}(s)]} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

( কারণ,  $[\text{HgCl}(s)] ; [\text{Hg}] ; [\text{Ag}] = 1$  )

তৃতীয় ধাপ :—  $E = (E^\circ_R - E^\circ_L) - \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \dots (18.12)$

কোষ-বিক্রিয়াটিকে দুইটি অর্ধ-কোষ বিক্রিয়ার বিভক্ত করিলে আমরা পাই :

$$\therefore E = \{E^\circ_{\text{Hg}, \text{HgCl}, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-)\} - \{E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln (\text{Ag}^+)\}$$

উদাহরণ 1. 0.1 মোলার সিলভার নাইট্রেট দ্রবণে সিলভার তড়িৎদ্বার ও 0.2 মোলার ক্লিনক সালফেট দ্রবণে ক্লিনক তড়িৎদ্বার নিমজ্জিত করিয়া সম্পূর্ণ বিভব (junction potential) ব্যতীত উহাদের যুক্ত করিলে যে কোষ উৎপন্ন হয়,  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার উহার তড়িৎচালক বল গণনা কর।

কোষ-সংকেত : ' $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ M}) || \text{ZnSO}_4 (0.2 \text{ M}) | \text{Zn}$ '

কোষ-বিক্রিয়া :  $2\text{Ag} + \text{Zn}^{++} = 2\text{Ag}^+ + \text{Zn}$  ;

$$Q = [\text{Ag}^+]^2 / [\text{Zn}^{++}]$$

$$E = (E^\circ_{\text{Zn}} - E^\circ_{\text{Ag}}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{++}]} \text{ ( তৃতীয় ধাপ )}$$

$$= (E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{++}]) - (E^\circ_{\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]) \dots (18.13)$$

$$= (-0.762 + 0.0295 \log 0.2) - (0.798 + 0.059 \log 0.1)$$

$$= -1.522 \text{ ভোল্ট} ।$$

সুতরাং, এই কোষে ক্লিনকের তুলনায় সিলভারের তড়িৎদ্বারটি ধনাত্মক হইবে এবং কোষটির মোট তড়িৎচালক বল হইবে 1.522 ভোল্ট। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কোষ-সংকেত সিদ্ধিবার সময় কোন্ অর্ধ-কোষটিকে ধনাত্মক ধরিতে হইবে তাহা অব্যাহত ; কারণ, কোন্ অর্ধ-কোষটি ধনাত্মক এবং কোন্ অর্ধ-কোষটি ঋণাত্মক, সেই বিষয়ে যদি আমরা সঠিক নির্বাচন না করি তাহা হইলে আলোচ্য উদাহরণের দ্বারা তড়িৎচালক বলের গণনাকৃত মান ঋণাত্মক হইবে এইমাত্র।

**সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎচালক বল সংক্রান্ত সমীকরণের বাখ্যার্থ্য বিচার** (Checking the Correctness of the E.M.F. Equation of a Complete Cell) : পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে আলোচিত পদ্ধতি অনুসারে তড়িৎচালক বলের সমীকরণ পাইবার পর উহার চিহ্নবটিত বাখ্যার্থ্য বিচার করা প্রয়োজন। 98 নং চিত্রে প্রদর্শিত ড্যানিয়েল কোষটি লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, এই কোষের তড়িৎচালক বলের পরীক্ষামূলক মান (E) A ও B বিভবের অন্তরকল মাত্র।



যদি বাক, কোষটির কপার ঘটিত দ্রবণে আরও কপার আয়ন যুক্ত করা হইতেছে। তাহা হইলে কপার তড়িৎঘারের বিভব স্পষ্টতঃই বৃদ্ধি পাইবে, কারণ আমরা  $\text{Cu}/\text{Cu}^{++}$  সিস্টেমে ধনাত্মক আয়ন যুক্ত করিতেছি (18.11 নং সমীকরণ); সুতরাং, কোষের তড়িৎচালক বলের মান বৃদ্ধি পাইবে। অনুক্রমভাবে, জিংক ঘটিত দ্রবণে আরও জিংক আয়ন যুক্ত করিলে জিংক তড়িৎঘারটির বিভবও অবশ্যই বৃদ্ধি পাইবে, কিন্তু চিত্র হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, ইহার ফলে কোষের তড়িৎচালক বলের মান হ্রাস পাইবে, কারণ, A বৃদ্ধি পাইলে A ও B-এর পার্থক্য বৃদ্ধি পায়, কিন্তু B বৃদ্ধি পাইলে উহাদের পার্থক্য হ্রাসপ্রাপ্ত হয় (98 নং চিত্র)। যে-কোন কোষের তড়িৎ-চালক বলের সমীকরণের সত্যতা এইরূপ যুক্তি দ্বারা বিচার করিয়া লওয়া প্রয়োজন।

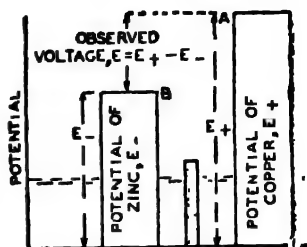


Fig. 98—দুই তড়িৎবল দুইটি বিভবের অন্তরকল রূপ।

সুতরাং সম্পূর্ণ কোষের ক্ষেত্রে আমরা নিম্নলিখিত সূত্রে উপনীত হই :

(1) ধনাত্মক পরাবর্ত্য আয়ন (ক্যাটায়ন)-এর ক্ষেত্রে—

- (i) ধনাত্মক তড়িৎঘারে পরাবর্ত্য ধনাত্মক (+) আয়নের অর্ধাৎ ক্যাটায়নের গাঢ় বৃদ্ধি করিলে মোট তড়িৎচালক বল বৃদ্ধি পায়।
- (ii) ঋণাত্মক তড়িৎঘারে পরাবর্ত্য ধনাত্মক (+) আয়নের অর্ধাৎ ক্যাটায়নের গাঢ় বৃদ্ধি করিলে মোট তড়িৎচালক বল হ্রাস পায়।

(2) ঋণাত্মক পরাবর্ত্য আয়নের (অ্যানায়ন) ক্ষেত্রে—

- (i)-এর বিপরীত কলাকল লক্ষ্য করা যায়।

বিশেষ দ্রষ্টব্য : অর্ধ-কোষের ক্ষেত্রে, অবশ্য, ধনাত্মক আয়নের গাঢ় বৃদ্ধি করিলে বিভব বৃদ্ধি পায় (এবং ঋণাত্মক আয়নে গাঢ় বৃদ্ধির ফলে বিভব হ্রাস ঘটে)।

চিহ্ন সূত্র ও চিহ্ন সারণী : উপরের চিহ্ন সম্বন্ধীয় নিম্নকানুন স্মরণ রাখার জন্য নিম্নলিখিত সূত্র ও সারণীটি গ্রন্থকার কর্তৃক প্রস্তাবিত হইয়াছে। ইহা ব্যবহার করিয়া যে কোন কোষের তড়িৎচালক বল কিম্বা অর্ধকোষের বিভব সহজেই লেখা যায়। চিহ্ন সূত্র :

$$\text{আয়নপদের পূর্ববর্তী চিহ্ন} = [\text{তড়িৎঘারের চিহ্ন}] \times [\text{আয়ন চিহ্ন}] \dots (18.14)$$

আয়ন চিহ্ন সরল আয়নের ক্ষেত্রে আধানের চিহ্নের সহিত অভিন্ন কিন্তু আয়ন-বিজারণ ক্ষেত্রে জারক (+) এবং বিজারক (−) ধরিতে হইবে। অর্থাৎ

(RT/nF)  $\ln c$  পদটির পূর্বে (+), কিংবা (−) হইবে তাহা এই সূত্র দ্বারা, কিংবা এই সূত্রভিত্তিক নিয়মের সাহায্যেই নির্ধারণ করা যায়।

চিহ্ন সূত্রের সাহায্যে

(1) তড়িৎদ্বারের বিভবের চিহ্ন	আয়ন-পদ, [(RT/nF) $\ln c$ ]-এর পূর্বসূরী চিহ্ন = (1) × (2)	
	(2)	
	ধনাত্মক আয়ন-চিহ্ন (অথবা জারক আয়ন) (+)	ঋণাত্মক আয়ন-চিহ্ন (অথবা বিজারক আয়ন) (−)
+	+	−
−	−	+

সুতরাং ধনাত্মক তড়িৎদ্বারের ধনাত্মক আয়ন (কিংবা জারক আয়ন) পদের পূর্বে (+) চিহ্ন বসিবে কারণ  $(+) \times (+) = (+)$ ; ঋণাত্মক আয়ন (কিংবা বিজারক আয়ন)-এর ক্ষেত্রে বিপরীত ঘটবে। অনুরূপভাবে ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারের ঋণাত্মক আয়ন (অথবা বিজারক আয়ন) পদের পূর্বে (+) চিহ্ন হইবে কারণ  $(-) \times (-) = (+)$ ; ধনাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে অবশ্যই ইহার বিপরীত ঘটবে।

দ্রষ্টব্য : 1. এখানে আয়ন অর্থে যে কোন কোষ বিক্রিয়ার অংশ গ্রহণকারী অণু বা পরমাণু বুঝাইবে। ইহা বা আধানযুক্ত বা প্রশম প্রকৃতির, যাহাই হউক না কেন।

দ্রষ্টব্য : 2. যদি তড়িৎদ্বারের প্রকৃত আধান না জানা থাকে কিংবা সংকেত উল্টা করিয়া লেখা হইয়া থাকে, তাহা হইলেও উপবোক্ত সূত্র বীজগণিতিক বস্তুত্ব সহিত প্রযোজ্য হইবে।

অর্ধকোষ এবং আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার সংক্রান্ত রীতি (Half-cells and Normal Hydrogen Electrode Convention) : IUPAC-রীতি অনুযায়ী কোষের তড়িৎচালক বলকে সংগঠক অর্ধ-কোষদ্বয়ের বিভবপ্রভেদ রূপে গণ্য করা হয়, অর্থাৎ  $E = E_R - E_L$  (সমী : 185)। সূচ্যাক্রমে বহু প্রচেষ্টা হওয়া সত্ত্বেও, কোন অর্ধ-কোষেরই নিজস্ব বিভব সঠিকভাবে জানিবার কোন পদ্ধতি অদ্যাবধি উদ্ভাবন করা যায় নাই। এই কারণে অর্ধ-কোষের বিভব সাধারণতঃ সুবিধানুযায়ী যে-কোন আপেক্ষিকে প্রকাশ করা যায়।

দ্রষ্টব্য : 1. একক অবস্থায় কোন অর্ধকোষই যেহেতু তড়িৎ উৎপাদনে সক্ষম নহে, অতএব উহার বিভবের কোন সুনির্দিষ্ট মান থাকে, কিন্তু তড়িৎচালক বল থাকে না, পক্ষান্তরে সম্পূর্ণ কোষের তড়িৎ-চালক বল থাকে।

2. অর্ধ কোষকে অনেক সময় তড়িৎদ্বার বলা হয়।

যে-কোন অর্ধকোষের বিভব আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে পরিমাপ বা গণনা করা, অর্থাৎ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবের

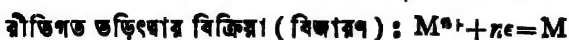
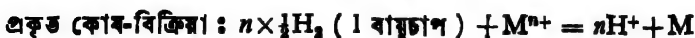
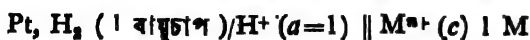
আল শূন্য (0) ধরিয়া লওয়াই সার্বজনীন রীতি। একক তাপে হাইড্রোজেন স্যাসমুক্ত (প্লাটিনাম চূর্ণের আন্তরণমুক্ত প্লাটিনামে শোষিত) একটি হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (০.৩৬ পৃষ্ঠার 100 নং চিত্র) যদি এমন দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয় যাহার হাইড্রোজেন আয়নের আঁকটিভিটির মান একক (অর্থাৎ, কার্যকরী গাঢ়ত্ব একক), তাহা হইলে এইরূপ তড়িৎদ্বারকে আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার বলা হয়। সুতরাং,

$$\text{Pt, H}_2 (1 \text{ বায়ুচাপ}) / \text{H}^+ (a=1) ; E = \text{শূন্য (0)} \dots \dots (18.15)$$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, এই সংজ্ঞায় গাঢ়ত্বের পরিবর্তে আঁকটিভিটি ব্যবহার করা হইয়াছে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, যে-কোন অ্যাসিড, যথা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের মৌলিক দ্রবণের আচরণ হইতে মনে হয় না যে, উহার গাঢ়ত্বের মান একক, অর্থাৎ  $[\text{H}^+] = 1$  ; সুতরাং অধিকাংশ ক্ষেত্রেই সামান্য কিছু সংশোধন প্রয়োজন হইয়া থাকে। এই সংশোধন পদের মান নির্ণয় করা এই গ্রন্থের অন্তর্ভুক্ত বহির্ভূত ; শুধুমাত্র ইহা মনে রাখাই যথেষ্ট যে, এই অধ্যায় ব্যবহৃত সকল গাঢ়ত্ব পদই প্রকৃতপক্ষে আঁকটিভিটি সংক্রান্ত পদ (' $a$ ' চিহ্ন দ্বারা প্রকাশিত) (৩০৭ ও ২২৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে এই সংশোধনের মান অবশ্য নিতান্তই ছোট এবং ইহা অনান্যসেই ত্রুটি দূরীভূত করা যাইতে পারে।

**প্রচলিত রীতি অনুযায়ী অর্ধ-কোষ বিভবের মান (Conventional Half-cell Potential) :** উপরের আলোচনা হইতে ইহা স্পষ্টতঃ লক্ষণীয় যে আন্তর্জাতিক রীতি অনুযায়ী যে-কোন অর্ধকোষ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিক ধনাত্মক (+) বলিয়া তাত্ত্বিকভাবে ধরিয়া লইতে হইবে। সুতরাং, যে-কোন অর্ধকোষের মধ্যে বিজারণ চলিতেছে ইহা ধরিয়া লইতে হইবে এবং সেই ধারণা হইতে ইহার বিভব গণনা করিতে হইবে। এই পদ্ধতির বহু উদাহরণ এই অধ্যায়ে দেখানো হইবে। আপাততঃ একটি ধাতু/ধাতব আয়ন কোষের উদাহরণ নিয়ে প্রদর্শিত হইল।

**ধাতু/ধাতব আয়ন অর্ধকোষ :**  $n$  বোজ্যতা বিশিষ্ট কোন ধাতু (M) নিজ আয়নমুক্ত কোন দ্রবণের সংস্পর্শে আসিলে যে অর্ধ-কোষ উৎপন্ন হয়, প্রচলিত রীতি অনুযায়ী তাহার বিভবের মান, অর্থাৎ আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিক উহার বিভব, নিম্নলিখিত কোষের তড়িৎচালক বলের সমান :—



এই বিক্রিয়ার উপর  $\Delta G$ -এর সাধারণ সমীকরণ অর্থাৎ ভ্যান্ট হফ-এর

“Reaction isotherm (Eqn. 14.16)” প্রয়োগ করিলে আমরা পাই—

$$\therefore \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[M]}{[M^{n+}] \times [e]^n}$$

যেহেতু  $\Delta G = -nFE$  এবং  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  এবং রীতি অনুযায়ী  $[M] = 1$  এবং  $[e] = 1$

$$\therefore E (\text{অর্ধ-কোষ}) = E^\circ (\text{অর্ধ-কোষ}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$\therefore E (\text{অর্ধ-কোষ}) = E^\circ (\text{অর্ধ-কোষ}) + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \dots (18.16)$$

ইহাই আমাদের অভিযোজিত সমীকরণ ; এই সমীকরণটি নার্নস্ট সমীকরণ (Nernst Equation) নামে সুপরিচিত। লক্ষণীয় যে  $[e] = 1$ , আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবের মান শূন্য  $[E^\circ_{H_2/H^+} (a=1) = 0]$  যারি। লওনার সমার্থক।

বস্তুতঃ নার্নস্ট সমীকরণের সাধারণ রূপ হইল—

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{\text{বিজারক}}{\text{জারক}} \right] \dots \dots (18.17)$$

ইহার প্রতিপাদন 18.16 সমীকরণের অনুরূপ :—

কোষ-বিক্রিয়া : জারক +  $xe =$  বিজারক  $\Delta \Delta \Delta$

এই বিক্রিয়াতে মুক্তশক্তির সাধারণ সমীকরণ  $[\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; \text{সমী: (14.16)}]$  প্রয়োগ করিলে এবং  $\Delta G = -nFE$  ও  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  লিখিলে আমরা সরাসরি উপরের সমীকরণটি (18.17) পাই। সুতরাং, যে-কোন এক-জারনীর অর্ধকোষের বিভব সরাসরি এইভাবে লেখা চলে :—

তড়িৎদ্বার	কোষ-বিক্রিয়া	নার্নস্ট সমীকরণ
1. সিলভার তড়িৎদ্বার $Ag/Ag^+$	$Ag^+ + e = Ag$	$E = E^\circ_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$
2. কপার তড়িৎদ্বার, $Cu/Cu^{++}$	$Cu^{++} + 2e = Cu$	$E = E^\circ_{Cu/Cu^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{++}]$
3. ক্লোরিন তড়িৎদ্বার $Pt, Cl_2/Cl^-$	$\frac{1}{2}Cl_2 + e = Cl^-$	$E = E^\circ_{Cl/Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}}$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, 3 নং সমীকরণটিতে ণ্যাত্মক চিহ্ন আছে, কিন্তু 1, 2 ও 18.16 নং সমীকরণসমূহে ণ্যাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইয়াছে। ইহার কারণ, তড়িৎদ্বার বিক্রিয়ার (বিজারণ)  $Cl^-$  দক্ষিণ পার্শ্বে অবস্থিত, কিন্তু ক্যাটোডনসমূহের হান সমীকরণের বাম পার্শ্বে।

আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (Standard Electrode Potential,  $E^\circ$ ) :

নার্নস্ট সমীকরণ :  $E (\text{অর্ধকোষ}) = E^\circ (\text{অর্ধ-কোষ}) + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$  এই

সমীকরণে  $[M^{n+}] = 1$  বসাইলে আমরা পাই,  $E = E^\circ$ ; অর্থাৎ, পরাবর্ত্য-আয়নটির একক গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে (অর্থাৎ, একক অ্যাকটিভিটি, ১০৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) তড়িৎদ্বারটির বিভব পরিমাপ করিলে আমরা ঐ তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়ার নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক একটি স্রবক পাইব। এই বিভবকে ( $E^\circ$ ) ঐ নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বারটির আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (Standard Electrode Potential or S.E.P.) বলা হয়।

সুতরাং, কোন তড়িৎদ্বারকে উহার পরাবর্ত্য আয়নের একক অ্যাকটিভিটি, অর্থাৎ একক কার্যকরী গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অবশে নিমজ্জিত করিলে আদর্শ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে ঐ তড়িৎদ্বারের বিভবকে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব বলা হয়। তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়াটি নিম্নরূপ :

(প্রকৃত বিচারে) :  $M^{n+}(\alpha = 1) + n\frac{1}{2}H_2 (P = 1 \text{ বায়ুচাপ}) = M + nH^+(\alpha = 1)$ । (প্রচলিত রীতি অনুযায়ী) :  $M^{n+}(\alpha = 1) + ne = M$

উপরোক্ত সমীকরণ দুইট বেছেহু বিজারণ নির্দেশ করে, অতএব উল্লিখিত সংজ্ঞানুযায়ী আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবকে অনেকসময় আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) বলা হয়। কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ তড়িৎদ্বারের  $E^\circ$ -র মান নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইল।

### আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ), $25^\circ C$

	তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া (বিজারণ)	$E^\circ$ (ভোল্ট)
জারক পদার্থ অর্থাৎ, তড়িৎ-ঋণাত্মক (Electronegative)	$F_2, F^-$	$\frac{1}{2} F_2 + e = F^-$	2.80
	$Pt, Cl_2(g); Cl^-$	$\frac{1}{2} Cl_2 + e = Cl^-$	1.360
	$Pt, O_2, H^+$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$	1.23
	$Au, Au^{+++}$	$Au^{+++} + 3e = Au$	1.06
	$Hg, Hg_2^{++}$	$Hg_2^{++} + 2e = 2Hg$	0.799
	$Ag, Ag^+$	$Ag^+ + e = Ag$	0.798
	$Pt; Fe^{+++}, Fe^{++}$	$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	0.771
	$Cu, Cu^{++}$	$Cu^{++} + 2e = Cu$	0.344
	ক্যাথোডিক তড়িৎদ্বার (Pt) $H_2, H^+$	$\frac{1}{2} H_2 + e = H^-$	0.268
		$H^- + e = \frac{1}{2} H_2$	0.000
বিজারক পদার্থ অর্থাৎ, তড়িৎ-ঋণাত্মক (Electropositive)	$Pb, Pb^{++}$	$Pb^{++} + 2e = Pb$	-0.122
	$Sn, Sn^{++}$	$Sn^{++} + 2e = Sn$	-0.136
	$Zn, Zn^{++}$	$Zn^{++} + 2e = Zn$	-0.762
	$Mg, Mg^{++}$	$Mg^{++} + 2e = Mg$	-1.866
	$Na, Na^+$	$Na^+ + e = Na$	-2.715
	$Li, Li^+$	$Li^+ + e = Li$	-2.959

এই তালিকা সম্পর্কে নিম্নলিখিত বিবরণগুলি লক্ষ্য করা প্রয়োজন :—

(1) এই তালিকাভুক্ত যে-কোন পদার্থ উহা নিম্নতর অবস্থানের অপর যে-কোন পদার্থ দ্বারা এতিহাসিত হইতে পারে, যথা  $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$ ; অর্থাৎ, উচ্চতর অবস্থানের যে-কোন পদার্থ নিম্নতর অবস্থানের যে-কোন পদার্থকে জারিত করিতে সমর্থ। সুতরাং, আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ)-কে আদর্শ জারণ বিভব-ও বলা যাইতে পারে (৪:৮ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। লক্ষ্য করিতে হইবে, যে সকল মৌল হাইড্রোজেনের নিয়ে অবস্থিত, কেবলমাত্র তাহাবাই আদ্রিক জবণ হইতে হাইড্রোজেন বিমুক্ত করিতে পারে।

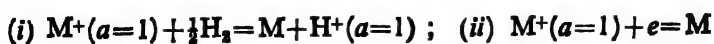
(2) এই তালিকাভুক্ত যে-কোন দুইটি তড়িৎদ্বারের সংযোগে একটি সম্পূর্ণ কোষ গঠন করা হইলে উচ্চতর অবস্থানের তড়িৎদ্বারটি ধনাত্মক ও নিম্নতর অবস্থানের তড়িৎদ্বারটি ঋণাত্মক হইবে, অর্থাৎ প্রথমোক্ত তড়িৎদ্বারটি শেঘোক্ত তড়িৎদ্বার অপেক্ষা অধিকতর শক্তিশালী জারক।

(3) এইরূপ ক্রমবিষ্ঠাসকে অনেক সময় তড়িৎচালক শ্রেণী (electromotive series) বলা যায়।

(4)  $E^\circ$ -র মান সম্পর্কে কোন কোন গ্রন্থকাব আমাদের অর্থাৎ, (IUPAC)-এব বিপরীত রীতি ব্যবহার করেন, অর্থাৎ তাহাদের  $E^\circ$ -র মান এই গ্রন্থে উল্লিখিত ম'নের ঋণাত্মক। সুতরাং সেই বাতি অনুযায়ী  $E^\circ$ -এর মান প্রকৃতপক্ষে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (জারণ)।

ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $E^\circ$ -র মান যেহেতু গিব্‌স মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের প্রত্যক্ষ পরিমাপ, অতএব ইহা তড়িৎদ্বার-বিক্রিয়াটি নিম্পন্ন হইবার সম্ভাব্যতা নির্দেশ করিতে পারে মাত, কিন্তু বিক্রিয়ার গতিবেগ সম্পর্কিত বিভিন্ন আনুমানিক অসুবিধার ফলে বাস্তব-ক্ষেত্রে উহা সরাসরি সংঘটিত নাও হইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবের তালিকার ভিত্তিতে আশা করা যাইতে পারে যে, ফেরিক আয়নের দ্রবণে হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করিলে ফেরিক আয়ন ফেরাস আয়নে বিজারিত হইবে। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে এই বিক্রিয়াটি বিশেষ উল্লেখযোগ্য মাত্রায় সংঘটিত হয় না, কারণ হাইড্রোজেন অণুর বিয়োজন-তাপ অত্যন্ত বেশী (103 কিলো-ক্যালোরি/মোল) হওয়ার ফলে বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি, ( $E$ , Energy of Activation) অত্যন্ত বেশী এবং তাহার ফলে বিক্রিয়াটি অত্যন্ত মন্থরগতিতে ঘটে। বিক্রিয়ার মন্দগতির নিকট তাপগতীয় সম্ভাব্যতার পরাজয়ের ইহা একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত।

$E^\circ$ -র তাপগতীয় তাৎপর্য (Thermodynamic Significance of  $E^\circ$ ) :  $E^\circ$ -র মানের তাপগতীয় তাৎপর্য এই যে, নিম্নলিখিত (i) নং বিক্রিয়ার মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের মান  $nFE^\circ$ -র সমান। প্রচলিত রীতি অনুসারে এই একই বিক্রিয়াকে অনেক সময় (ii) নং বিক্রিয়া হিসাবেও লেখা হয় ( $E^\circ$ -র তালিকা দ্রষ্টব্য)।



যে-কোন তড়িৎদ্বার প্রক্রিয়ার  $E^\circ$  ক্রমকের মান অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং তড়িৎ-রাসায়নিক গণনাদিতে উহা প্রায়শই ব্যবহার করা প্রয়োজন হয়।

উদাহরণ ২. একক পাচ্যবিশিষ্ট জিংক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণযুক্ত ড্যানিয়েল কোথের তড়িৎগলক বল কত হইবে ?

$E = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L$  ( $E^{\circ}_R$  ও  $E^{\circ}_L$  যথাক্রমে  $Cu^{++} + 2e = Cu$  ও  $Zn^{++} + 2e = Zn$  বিক্রিয়াধর্মের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য)। এখন  $E^{\circ}_R$  ও  $E^{\circ}_L$  যথাক্রমে কপার ও জিংকের আদর্শ তড়িৎধার বিভব, অর্থাৎ

$$E = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L = E^{\circ}_{Cu} - E^{\circ}_{Zn} = 0.344 - (-0.762) = 1.106 \text{ ভোল্ট}$$

$E^{\circ}$ -এর মান হইতে সাম্যক্রমিক গণনা (Calculation of Equilibrium Constant from  $E^{\circ}$ -values): যেহেতু,  $-\Delta G^{\circ} = nFE^{\circ}$  (18.2 নং সমীকরণ) ও  $-\Delta G^{\circ} = RT \ln K$  (14.19 নং সমীকরণ), অতএব আমরা পাই :

$$nFE^{\circ} = RT \ln K \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (18.18)$$

সুতরাং, যে-কোন বিক্রিয়াকে দুইটি একক তড়িৎধার বিক্রিয়ার অন্তরফলরূপে ( $E^{\circ} = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L$ ) প্রকাশ করা সম্ভব হইলে উপরোক্ত সমীকরণের সাহায্যে বিক্রিয়াটির সাম্যক্রমিকের মান গণনা করা যাইতে পারে। নিম্নে উদাহরণ 3 & 4 দ্রষ্টব্য।

উদাহরণ 3. কপার সালফেট দ্রবণে জিংক ধাতু যোগ করিলে জিংক দ্রবীভূত হয় ও কপার অধঃক্ষিপ্ত হয়।  $25^{\circ}C$  তাপমাত্রায় প্রয়োজ্যাত্মিক্ত পবিমাণ জিংক ব্যবহার করিলে দ্রবণে কি পরিমাণ কপার আয়ন অবশিষ্ট থাকিবে তাহা গণনা কর।

উপরোক্ত প্রসঙ্গটিকে  $Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$  বিক্রিয়া (1 নং বিক্রিয়া) সাম্যক্রমিকের মান গণনার সহিত তুলিত। এই বিক্রিয়াটিকে দুইটি বিকারণ বিক্রিয়ার অন্তরফল রূপে দণ্ডা করা যাইতে পারে: (2)  $Cu^{++} + 2e = Cu$  ( $E^{\circ} = 0.334$  ভোল্ট) এবং (3)  $Zn^{++} + 2e = Zn$  ( $E^{\circ} = -0.762$  ভোল্ট)। মোট তড়িৎগলক বল,  $E^{\circ} = E^{\circ}_{Cu} - E^{\circ}_{Zn} = 0.344 - (-0.762) = 1.106$  ভোল্ট। অতএব, 18.18 নং সমীকরণের সাহায্যে  $K$ -র মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে; এক্ষেত্রে অবশ্য লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, সমীকরণের বাম পার্শ্ব রাখির মান যেহেতু ভোল্ট-কুলম্ব্ অর্থাৎ জুল এককে প্রকাশিত, অতএব  $R$ -এর মানও জুল এককে ( $R = 8.31$  জুল) প্রকাশ করিতে হইবে:  $2F \times 1.106 = RT \times 2.303 \log K$ ,  $\therefore \log K = 2 \times 1.106 / 0.059 = 37.5$  (লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে,  $2.303 RT/F$ -এর মান  $25^{\circ}C$  তাপমাত্রায় 0.059)। সুতরাং, সাধারণ পারিপার্শ্বিক অবস্থায় দ্রবণে বস্তুতঃপক্ষে কিছুমাত্র কপার আয়ন অবশিষ্ট থাকিবে না।

উদাহরণ 4.  $25^{\circ}C$  তাপমাত্রায় নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির সাম্যক্রমিকের মান গণনা কর:  $Fe^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Sn^{2+}$ ।

আলোচ্য বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিত দুইটি বিকারণ বিক্রিয়ার অন্তরফল:

$$(1) \quad 2 \times (Fe^{3+} + e = Fe^{2+}) \quad E^{\circ} = 0.771$$

$$(2) \quad Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+} \quad E^{\circ} = 0.136$$

$$\therefore \text{প্রদত্ত বিক্রিয়াটির } E^{\circ} = E^{\circ}(1) - E^{\circ}(2) = 0.771 - 0.136 = 0.635$$

18.13 নং সমীকরণ হইতে আমরা পাই,  $\log K = nFE^{\circ} / 2.303RT = 2 \times 0.635 / 0.05915 = 21$ ,  $\therefore K = 10^{21}$ । লক্ষ্য করিতে হইবে যে,  $E^{\circ}$ -র মান সূত্র ৪১০ পৃষ্ঠার তালিকা হইতে লওয়া

হইয়াছে এবং  $E^\circ$  পরিমাণ-নিরপেক্ষ হিরধর (intensive property, পৃ: ১০৭) বলিয়া (1) নং সমীকরণে  $E^\circ$ -র মানকে 2 দ্বারা গুণ করা হয় নাই।

**তড়িৎদ্বারসমূহের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Electrodes) :** বহু বিভিন্ন ধরনের তড়িৎদ্বারের (অর্থাৎ অর্ধ-কোষের) প্রচলন আছে ; এই গ্রন্থে কেবল নিম্নলিখিত ধরনের তড়িৎ-দ্বারের সম্পর্কে আলোচনা করা হইবে :—

- (1) ধাতু/ধাতব আয়ন তড়িৎদ্বার (গাঢ় কোষ এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত)।
- (2) ধাতু-অদ্রবণীয় লবণ-আয়নায়ন তড়িৎদ্বার, যথা : ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার।
- (3) গ্যাসীয় তড়িৎদ্বার, যথা হাইড্রোজেন অথবা অক্সিজেন তড়িৎদ্বার।
- (4) জারণ-বিজারণ তড়িৎদ্বার (জারণ-বিজারণ বিভব)।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, নিতান্তই ব্যবহারিক সুবিধার্থে এইরূপ শ্রেণীবিভাগ করা হইয়াছে, যদিও, মূলগতভাবে সকল অর্ধ-কোষই এক, কারণ ইহাদের সকলের বিভব একই কক্ষ্মূল (সমী: 18.10 কিংবা 18.17) দ্বারা পাওয়া যায়। ইহা নিয়ে প্রদর্শিত হইল।

(1) ধাতু/ধাতব আয়ন তড়িৎদ্বার—এই ধরনের তড়িৎদ্বার পূর্বেই (পৃ: ৪০৮) বিশদ-ভাবে আলোচনা করা হইয়াছে ; নিয়ে মূল বিষয়টি সংক্ষেপে দেওয়া হইল।

তড়িৎদ্বারের প্রতীক :  $M | M^{n+}(c)$

তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া :  $M^{n+} + ne = M \quad \therefore Q = \frac{M}{[M^{n+}][e^n]} = \frac{1}{[M^{n+}]}$

$\therefore E[\text{অর্ধ-কোষ}] = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$

নান্দে সমীকরণ :  $E(\text{অর্ধ-কোষ}) = E^\circ(\text{অর্ধ-কোষ}) + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad \dots (18.19)$

$$= E^\circ + \frac{0.059}{n} \log c (25^\circ \text{C}) \quad \dots (18.19 a)$$

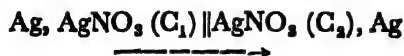
নিজ আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শস্থিত যে-কোন পরাবর্ত্ত ধাতব তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি প্রযোজ্য, যথা  $Zn/Zn^{++}$ ,  $Cu/Cu^{++}$ ,  $Ag/Ag^+$ , ইত্যাদি। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, ধাতব আয়নের গাঢ়ত্ব দশগুণ বৃদ্ধির কালে  $25^\circ \text{C}$  তাপমাত্রায় তড়িৎদ্বারের বিভব 59 মিলিভোল্ট পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

বিশেষ আয়ন তড়িৎদ্বার (Specific Ion Electrode) : ইলানিও এমন বিশেষ ধরনের তড়িৎদ্বার উদ্ভাষন করা হইয়াছে যাহার বিভব  $[E(\text{অর্ধ-কোষ})]$  কোন একটি বিশেষ আয়ন, যথা  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $S^-$ , ইত্যাদির  $\log$ -র সহিত সর্বৈকভাবে সম্পর্কিত। কোন দ্রবণে এই ধরনের আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ধারণে এইরূপ বিশেষ তড়িৎদ্বারের ব্যবহার ইদানীং ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইতেছে, কারণ

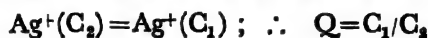


এইরূপে তড়িৎবাহকের আচরণ কালনিক সোডিয়াম তড়িৎবাহক, পটাশিয়াম তড়িৎবাহক, সালফার তড়িৎবাহক ইত্যাদির অনুরূপ। এই প্রসঙ্গে মনে রাখা উচিত যে,  $Ag$ ,  $AgCl$  তড়িৎবাহক বাস্তব বিচারে ক্লোরিন তড়িৎবাহকেরই অনুরূপ।

**গাঢ়ত্ব কোষ (Concentration Cells) :** (ক) যদি উভয় তড়িৎবাহকই একই ধাতুনির্মিত হয়, কিন্তু দ্রবণ দুইটির গাঢ়ত্ব অসমান হয়, তাহা হইলে এইরূপ কোষকে গাঢ়ত্ব কোষ বলে। নিম্নলিখিত কোষটি গাঢ়ত্ব কোষের উদাহরণ :



এই ক্ষেত্রে, কোষের অভ্যন্তরে তীব্র চিহ্নিত দিকে কালনিক তড়িৎপ্রবাহের ফলে দক্ষিণ পার্শ্বস্থ অর্ধকোষে সিলভার সঞ্চিত হইবে এবং বাম পার্শ্বস্থ কোষে সিলভার দ্রবীভূত হইবে ; মনে করা যাইতে পারে,  $C_2$  হইতে  $C_1$ -এ যেন সিলভার পরিবাহিত হইতেছে। সুতরাং, এই ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়া হইল :



যেহেতু,  $E^\circ_R = E^\circ_L$  এবং  $n=1$ , অতএব আমরা পাই (সমী : 18.10) :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} = 0.059 \log \frac{C_2}{C_1} \text{ (25°C তাপমাত্রায়) } \dots (18.20)$$

অর্থাৎ, কোষের তড়িৎচালক বল উভয় তড়িৎবাহকের পরাবর্ত্য আয়নটির গাঢ়ত্বের অনুপাত (পৃথক পৃথক গাঢ়ত্ব নহে) ও যোজ্যতার উপর নির্ভরশীল।  $C_2/C_1$ -এর মান যদি 10 হয়, তাহা হইলে 25°C তাপমাত্রায় এইরূপ কোষের তড়িৎচালক বল হইবে 59 মিলি-ভোল্ট এবং যে তড়িৎবাহকটি অধিক গাঢ়ত্ব-বিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শস্থিত তাহা ধনাত্মক হইবে।

(খ) উভয় তড়িৎবাহকের সংগঠক পদার্থটি যদি অসমান গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অবস্থায় থাকে, তাহা হইলেও গাঢ়ত্ব কোষ পাওয়া যায়, যথা দুইটি ধাতু-সংকর, অথবা দুইটি বিভিন্ন চাপে একই গ্যাস। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়,  $Pt, H_2(p_1) | H^+ | H_2(p_2).Pt$  কোষের ক্ষেত্রে কোষ-বিক্রিয়া হইল :  $H_2(p_1) = H_2(p_2)$  ; সুতরাং, সমী. 18.10 অনুসারে :—  $\therefore E = 0.059 \log p_1/p_2 \dots \dots \dots (18.21)$

লক্ষ্য করিতে হইবে, (ক) নং ক্ষেত্রে অধিক গাঢ়ত্বের দ্রবণটি ধনাত্মক তড়িৎবাহক রূপে এবং (খ) নং ক্ষেত্রে নিম্নতর চাপবিশিষ্ট অর্ধকোষটি ধনাত্মক তড়িৎবাহক রূপে আচরণ করে।

(ii) **ধাতু-অদ্রবণীয় লবণ-অ্যানায়ন তড়িৎবাহক (Metal—Insoluble salt-Anion Electrode) :** সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ দুইটি প্রমাণ তড়িৎবাহক (Reference electrode), (যথা ক্যালোমেল তড়িৎবাহক ও সিলভার—সিলভার ক্লোরাইড তড়িৎবাহক) এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত।

(ক) ক্যালোমেল ভড়িংঘার : এই ভড়িংঘারটির প্রস্তুতি ও ব্যবহার অত্যন্ত সহজ। এই কারণে অল্প কোন অর্ধকোষের বিভিন্ন নির্ণয়ের উদ্দেশ্যে

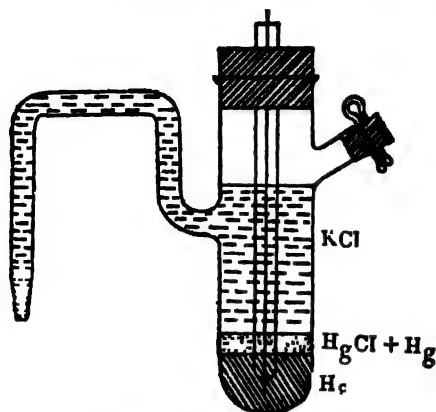


Fig. 99—ক্যালোমেল ভড়িংঘার

প্রমাণ ভড়িংঘার হিসাবে ইহার ব্যবহার অতি ব্যাপক। ক্যালোমেল ভড়িংঘার প্রকৃতপক্ষে একটি অর্ধকোষ, এবং ইহাতে একটি মার্কানি - মার্কিউরাস ক্লোরাইড ভড়িংঘারকে মার্কিউরাস ক্লোরাইড দ্বারা সম্পৃক্ত পটাসিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয়। ইহার রীতিগত অর্ধ-কোষ সংকেত :  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (c)$

এবং অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া :  $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$ ; এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে 18.10 নং সমীকরণ প্রয়োগ করিলে আমরা পাই :

$$Q = \frac{[\text{Hg}] \times [\text{Cl}^-]}{\sqrt{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2] \times [e]}} = [\text{Cl}^-], \text{ এবং, } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\therefore E = E^\circ - 0.05915 \log [\text{Cl}^-] (25^\circ\text{C}); E^\circ = 0.2676 \text{ Volts} \dots (18.22)$$

ক্যালোমেল ভড়িংঘার প্রস্তুতিতে সাধারণতঃ দশমাংশ-নর্মাল, নর্মাল বা সম্পৃক্ত KCl দ্রবণ ব্যবহার করা হয় ;  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রার উহাদের বিভব যথাক্রমে 0.242, 0.280 ও 0.334 ভোল্ট। ইহা অবশ্য, আদর্শ হাইড্রোজেন ভড়িংঘারের আপেক্ষিকে প্রাপ্ত মান ; প্রকৃত মান অজ্ঞাত।

(খ) Ag/AgCl ভড়িংঘার : সিলভার ক্লোরাইডের আন্তরণযুক্ত সিলভার তার-ক পোন ক্লোরাইড লবণের দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত করিলে এইরূপ ভড়িংঘার উৎপন্ন হয় ; এইরূপ অর্ধকোষকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা বাইতে পারে :



কোষ-বিক্রিয়া :  $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$  ; সুতরাং,  $Q = \frac{[\text{Ag}] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}] \times [e]} = [\text{Cl}^-]$

$$E = E^\circ_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-} - 0.05915 \log [\text{Cl}^-] (25^\circ\text{C}),$$

$$E^\circ = 0.2222 \text{ Volts} \dots (18.23)$$

18.22 ও 18.23 নং সমীকরণের ৩১২ পৃষ্ঠার উল্লিখিত চিহ্ন-সূত্রের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ। অর্ধ-কোষ মাডেই রীতি অনুসারে (+) ; এবং  $\text{Cl}^-$  আয়ন (-)। সুতরাং,  $(RT/F) \ln [\text{Cl}^-]$ -এর পূর্বে (+)  $\times$  (-) = (-) চিহ্ন বসিবে।

(গ) হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (Hydrogen Electrode): কোন ধাতুকে উহার নিম্ন আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শে রাখিলে এইরূপ তড়িৎদ্বারের যেমন নার্নস্ট সমীকরণ অনুযায়ী কোন নির্দিষ্ট বিভব থাকে, অনুরূপভাবে যে-কোন গ্যাসেরও উহার নিম্ন আয়নবিশিষ্ট দ্রবণের আপেক্ষিকে কোন নির্দিষ্ট বিভব বর্তমান। অবশ্য দ্রবণের সহিত গ্যাসের স্থায়ী সংস্পর্শ স্থাপনের উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ গ্যাসটিকে দ্রবণে নিমজ্জিত কৃষ্ণবর্ণ প্যাটিনাম-চূর্ণ-যুক্ত প্যাটিনামের গাজে শোষণ করা হয়; এইরূপ তড়িৎদ্বারকে গ্যাসীয় তড়িৎদ্বার বলা হয়। বিভিন্ন গ্যাসীয় তড়িৎদ্বারের মধ্যে সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ হইতেছে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার।

অর্ধ-কোষ সংকেত :  $(\text{Pt})\text{H}_2 (1 \text{ বায়ুচাপ}) | \text{H}^+$

$$\text{কোষ বিক্রিয়া : } \text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2 \therefore Q = \frac{(\text{PH}_2)^{\frac{1}{2}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$E = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+] \quad \dots \quad (18.24)$$

প্রচলিত রীতি অনুযায়ী  $E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ -এর মান যেহেতু শূন্য, অতএব আমরা পাই :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+] = 0.059 \log [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C তাপমাত্রায়}) \quad \dots \quad (18.25)$$

সুতরাং, উল্লিখিত কোষের তড়িৎদ্বার বিভব পরিমাপ করিলে অজ্ঞাত দ্রবণটির  $[\text{H}^+]$ -এর মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে। সাধারণতঃ এই উদ্দেশ্যে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারটিকে ক্যালোমেল অর্ধকোষের সহিত সংযুক্ত করা হয়। হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারটি সাধারণতঃ ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারের ভূমিকা গ্রহণ করে, অর্থাৎ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারটি হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের আপেক্ষিকে সাধারণতঃ ধনাত্মক হইয়া থাকে। সুতরাং, নিম্নলিখিত সম্পূর্ণ কোষটির তড়িৎচালক বল,  $E$ -এর পরীক্ষামূলক মান এইরূপ হইবে :

$\text{Pt}, \text{H}_2 ; [\text{H}^+] \parallel \text{আদর্শ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার (N)}, 25^\circ\text{C}$

$$E = E_R - E_L = E (\text{ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার}) - E(\text{H}_2 \text{ তড়িৎদ্বার})$$

$$= E(\text{ক্যালোমেল}) - 0.059 \log [\text{H}^+] \quad \dots \quad (18.26)$$

$$\therefore -0.059 \log [\text{H}^+] = E - E(\text{ক্যালোমেল}) \quad \dots \quad (18.27)$$

সংজ্ঞা অনুযায়ী, যেহেতু,  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  অতএব আমরা পাই :

$$\text{pH} = \frac{E(\text{পরীক্ষামূলক মান}) - E(\text{ক্যালোমেল})}{0.059} = \frac{E - 0.280}{0.059} \quad \dots \quad (18.28)$$

পরবর্তী অধ্যায়ে দেখানো হইয়াছে যে,  $\text{pH}$ -এর পরীক্ষামূলক মান নির্ণয়ে এই সমীকরণটি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়।

**কাচ তড়িৎদ্বার (Glass Electrode) :** pH পরিমাপের উদ্দেশ্যে হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার অপেক্ষা কাচ তড়িৎদ্বারের ব্যবহার অধিকতর সুবিধাজনক। ইহার বিভব-সমীকরণ 18.24-এর অনুরূপ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, কাচ তড়িৎদ্বারের  $E^\circ$ -র মান শূন্য নহে। ইহা বস্তুতঃপক্ষে পাতলা কাচের একটি গোলক মাত্র; গোলকটি অ্যাসিড দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং উহাতে একটি প্ল্যাটিনাম তার আংশিক নিমজ্জিত থাকে। বেহেতু হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের স্থান এইরূপ তড়িৎদ্বারের বিভবও pH-এর সহিত সরলরৈখিক-ভাবে সম্পর্কিত, সুতরাং, জ্ঞাত pH-বিশিষ্ট কয়েকটি বাফার দ্রবণের ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বারের বিভব আগেই পরিমাপ করিয়া লইলে তাহার ভিত্তিতে যে-কোন অজ্ঞাত দ্রবণের pH সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে।

**(ঘ) জারণ-বিজারণ বিভব (Redox potential) :** ধরা যাক, একটি দ্রবণে কোন পদার্থের জারিত ও বিজারিত উভয় রূপই বর্তমান এবং তাহার মধ্যে কোন একটি বা উভয় রূপই আয়ন হিসাবে আছে। এইরূপ দ্রবণের সংস্পর্শে একটি প্ল্যাটিনাম তার রাখিলে উহা অর্ধকোষ হিসাবে কার্য করিতে সক্ষম এবং অধিকাংশ ক্ষেত্রেই এইরূপ অর্ধকোষ পরাবর্ত্ত প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে। যথা,

ফেরাস-ফেরিক অর্ধকোষ :  $Pt | Fe^{++}, Fe^{+++}$

অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া (রীতিগত) :  $Fe^{+++} + e = Fe^{++}$

সুতরাং, 18.17 নং সমীকরণ অনুসারে এইরূপ অর্ধকোষের বিভব হইবে :

$$E = E^\circ (Fe^{++}/Fe^{+++}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} \quad \dots \quad (18.29)$$

এই সমীকরণে  $E^\circ (Fe^{++}/Fe^{+++})$  হইল  $Fe^{+++} + e = Fe^{++}$  বিক্রিয়ার আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব ( $E^\circ$ , বিজারণ)।

তড়িৎচালক বল সংক্রান্ত যে-সকল সমীকরণ এ পর্যন্ত উল্লেখ করা হইয়াছে তাহার সব কয়টিই নিম্নলিখিত সাধারণ সমীকরণটির প্রকার ভেদ মাত্র :

$$= E^\circ \left( \frac{\text{বিজারিত রূপ}}{\text{জারিত রূপ}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{বিজারিত রূপ}]}{[\text{জারিত রূপ}]} \quad (18.30)$$

এই সমীকরণে  $E^\circ$  হইল কোষ অভ্যন্তরে সংঘটিত বিজারণ প্রক্রিয়াটির আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব, অর্থাৎ জারণ-বিজারণ বিভব।

**আদর্শ জারণ বিভব (জারণ-বিজারণ বিভব) :** ৪১১ পৃষ্ঠার পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন সিল্টেমের আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) সিল্টেমটির জারণক্ষমতার পরিমাপক। উদাহরণরূপ বলা হার, ( $E^\circ Cu/Cu^{++}$ )-এর মান ( $E^\circ Zn/Zn^{++}$ )-এর মান অপেক্ষা বড় এবং ইহার সহিত সম্ভাব্য রাখিয়া

$\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$  বিক্রিয়াটি বস্তুতঃপক্ষে প্রায় সম্পূর্ণ মাত্রায় সম্মুখ দিকে অগ্রসর হয়, বিপরীত বিক্রিয়াটির মাত্রা নিভাতই নগণ্য।

অতএব,  $E^\circ$ -র মান আয়ন-বাঁড় সম্বন্ধের জারণক্ষমতার পরিমাপক। সুতরাং, যে-কোন জারণ-বিজারণ সিস্টেমের  $E^\circ$ -র মানকে (যাহাকে এ পর্যন্ত আদর্শ তড়িৎ-দ্বার বিভব (বিজারণ) হিসাবে উল্লেখ করা হইয়াছে) আদর্শ জারণ বিভব বা জারণ-বিজারণ বিভবও বলা যাইতে পারে। সাধারণতঃ অবশ্য কেবল পরাবর্ত্য আয়নের ক্ষেত্রে  $E^\circ$ -কে আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব নামে উল্লেখ করা হয়, এবং যে সকল সিস্টেম সাধারণভাবে জারণ-বিজারণ সিস্টেম নামে পরিচিত (যথা,  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{+++}$ , জৈব জারণ-বিজারণ সিস্টেম) তাহাদের ক্ষেত্রে আদর্শ জারণ বিভব শব্দটি অধিক প্রচলিত, যদিও এই দুই ধরনের সিস্টেমের মধ্যে কোনরূপ মূলগত পার্থক্য নাই। কয়েকটি জারণ-বিজারণ সিস্টেমের আদর্শ জারণ বিভবের মান নিম্নের তালিকার প্রদত্ত হইল।

জারণ-বিজারণ সিস্টেম	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া	আদর্শ জারণ বিভব $E^\circ$ (ভোল্ট)
$\text{Co}^{++}/\text{Co}^{+++}$	$\text{Co}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{++}$	1.82
$\text{Mn(II)}/\text{Mn(VII)}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{Hg}_2^{++}/\text{Hg}^{++}$	$2\text{Hg}_2^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}$	0.901
$\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$	$\text{Fe}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	0.771
Hydroquinone—Quinhydrone	$\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Q}$	0.699
$\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{+++}$	$\text{Sn}^{+++} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{++}$	0.15
$\text{Ti}^{+++}/\text{Ti}^{++++}$	$\text{Ti}^{++++} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{+++}$	-0.37

পারম্যাঙ্গানেট আয়ন ফেরাস আয়নকে জারিত করিতে সক্ষম, কারণ পারম্যাঙ্গানেটের  $E^\circ$ -র মান (1.52 ভোল্ট) ফেরাস-ফেরিক সিস্টেমের  $E^\circ$  (0.771 ভোল্ট) অপেক্ষা বেশী (তালিকা দ্রষ্টব্য) ; অনুরূপভাবে, যে সকল রঞ্জক পদার্থের  $E^\circ$  ফেরাস-ফেরিক সিস্টেমের  $E^\circ$  অপেক্ষা কম, ফেরিক লবণ তাহাদের বর্ণহীন করিতে পারে। প্রাণরসায়নে জারণ-বিজারণ বিভবের ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ ; কারণ প্রাণীদেহে প্রতিনিরত বহু বিভিন্ন ধরনের জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া ঘটিতেছে। ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, যে-কোন জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় ইলেকট্রন অংশগ্রহণ করিয়া থাকে ; একটি জারণ-বিজারণ সিস্টেম দ্বারা অপর আর একটি সিস্টেমের জারণক্রিয়া মূলতঃ পারস্পরিক ইলেকট্রন আদান-প্রদান বিক্রিয়া। সুতরাং, কোন সিস্টেমের জারণ বিজারণ বিভব  $E^\circ$ -র মান সিস্টেমটির ইলেকট্রন সংযোগ-প্রবণতার (electron affinity) পরিমাপক।

**তড়িৎচালক বল পরিমাপের ব্যবহারিক প্রয়োগ (Application of E. M. F. Measurements) :** পরাবর্ত্য কোষের তড়িৎচালক বল পরিমাপের বহু গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ আছে ; উল্লেখ্য করেকটি নিয়ে উল্লেখ করা হইল।

- (i) রাসায়নিক বিক্রিয়ার আদর্শ মুক্ত-শক্তি পরিবর্তন  $\Delta G^\circ$ -র পরিমাপ ;  $\Delta G^\circ$ -র মান হইতে বিক্রিয়ার সাম্যক্রমের (K) মান নির্ণয়।
- (ii) হাইড্রোজেন তড়িৎঘার, কুইনহাইড্রোন তড়িৎঘার, কাচ তড়িৎঘার, ইত্যাদি ব্যবহার করিয়া দ্রবণের pH পরিমাপ।
- (iii) লবণের আক্সি-বিয়োজন ধ্রুবক বা দ্রাব্যতার মান নির্ণয়।
- (iv) আয়নের পরিবহনাংক নির্ণয় (ভরল সংযোগ বিভব হইতে)।
- (v) বিভব-ভিত্তিক টাইট্রেশন (potentiometric titrations), যথা ক্লোরাইড্ ( $\text{Cl}^-$ ) আয়নের টাইট্রেশন; অ্যাসিড-ক্ষার টাইট্রেশন, ইত্যাদি।

বিভবের মান নির্দেশক সমীকরণে যেহেতু গাঢ়ত্ব (অ্যাকটিভিটি) পদ থাকে, অতএব উপযুক্ত পরাবর্ত্য কোষের বিভব পরিমাপ দ্বারা অধিকাংশ আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা যাইতে পারে ; তড়িৎচালক বল পরিমাপের অধিকাংশ প্রয়োগের ইহাই মূল নীতি। pH পরিমাপ ও বিভবভিত্তিক টাইট্রেশন সম্পর্কে পরবর্তী অধ্যায়ে আলোচনা করা হইবে।

**ধাতু সংরক্ষণের তড়িৎরাসায়নিক পদ্ধতি (Electrochemical Protection of Metals) :** আদর্শ তড়িৎঘার বিভবের তালিকা হইতে সহজেই বুঝা যায়, দুইটি বিভিন্ন ধাতুকে পরস্পরের সংস্পর্শে রাখিলে উহাদের মধ্যে অধিকভর তড়িৎ-ঋণাত্মক ধাতুটির উপর কোন রাসায়নিক পদার্থ, যথা অ্যাসিডের প্রভাব নিতান্তই নগণ্য হইবে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, জিংক ও আয়রন পরস্পরের সংস্পর্শে থাকিলে জিংক আয়রনের পূর্বেই দ্রবীভূত হইবে। আয়রনকে জিংক দ্বারা গ্যাংলভানাইজ করিয়া উহাকে ক্ষয়কারী পদার্থের প্রভাবমুক্ত রাখিবার পদ্ধতির ইহাই মূল নীতি। আয়রনের ভৈরৱী অল সরবরাহ-নলের সহিত কপার নল যুক্ত থাকিলে আয়রন কেন অপেক্ষাকৃত দ্রুত ক্ষয়প্রাপ্ত হয় তাহার মূল কারণও এই একই। অবশ্য, আনুমানিক অতি-ভোল্টেজ (over-voltage) ইত্যাদি বিভিন্ন কারণে এই সরল নীতিটির কিছু কিছু ব্যত্যয় ঘটিতে দেখা যায়।

এই নীতির সর্বাপেক্ষা চমকপ্রদ প্রয়োগ হইল যুক্তিকান্তরে প্রোথিত সরবরাহ নলের ক্যাথোডীক সংরক্ষণ পদ্ধতি (Cathodic Protection)। পেট্রোলিয়ামের খনি হইতে শোধনাগারে, বা শোধনাগার হইতে বন্দর ইত্যাদিতে পেট্রোলিয়াম পরিবহন করিবার উদ্দেশ্যে মাটির নীচে শত শত মাইলব্যাপী সরবরাহ-

নল স্থাপন করা হয়। এইরূপ সরবরাহ নলের দ্রুত ক্ষয় রোধের উদ্দেশ্যে কিছু ব্যবধানে পরপর করে একটি ম্যাগনেসিয়াম খণ্ড সরবরাহ-নলের বৈদ্যুতিক সংস্পর্শে রাখা হয় এবং স্বল্পমাত্রার তড়িৎপ্রবাহ এইরূপে চালনা করা হয়, বাহাতে ম্যাগনেসিয়াম অ্যানোড ও সরবরাহ-নলটি ক্যাথোড রূপে কার্য করে। ম্যাগনেসিয়াম অপেক্ষাকৃত অধিক দ্রুত ক্ষয়প্রাপ্ত হয় এবং কিছুকাল পরপর উহা পরিবর্তিত করিয়া নূতন ম্যাগনেসিয়াম ব্যবহার করা হয়; ইহাতে অতি মূল্যবান সরবরাহ-নলের ক্ষয় যথেষ্ট হ্রাস পায়। এই পদ্ধতিকে ক্যাথোডীয় সংরক্ষণ পদ্ধতি বলা হয়। অনেক শহরের জল সরবরাহ-নলের ক্ষয় রোধের উদ্দেশ্যেও এই একই পদ্ধতি অবলম্বন করা হইয়া থাকে।

### প্রশ্নমালা

১. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) পরাবর্ত্য কোষ, (খ) ক্যাথোডীয় সংরক্ষণ পদ্ধতি, (গ) ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার ও (ঘ) গাঢ় কোষ।

২. আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভবের সংজ্ঞা লিখ এবং আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ) ও আদর্শ তড়িৎদ্বার বিভব (জারণ)-এর পার্থক্য ব্যাখ্যা কর। ভৌত রাসায়নিক গণনাত্ত এইরূপ বিভবের গুরুত্ব আলোচনা কর।

৩. একটি পরাবর্ত্য গ্যালভানীয় কোষকে জলপূর্ণ একটি ট্যাঙ্কে নিমজ্জিত রাখিয়া উহাকে পরাবর্ত্যভাবে তড়িৎ উৎপন্ন করিতে দিলে ট্যাঙ্কের তাপমাত্রার কিরূপ পরিবর্তন ঘটিবে? যে তড়ীয় সূত্রটিকে ভিত্তি করিয়া উত্তর দিবে, তাহা বিশদভাবে আলোচন কর।

৪. পূর্বোক্ত প্রশ্নটতে তড়িৎবাহী তার সহ সমগ্র কোষটিকে জলপূর্ণ ট্যাঙ্কে নিমজ্জিত রাখিলে কিরূপ পরিবর্তন পরিলক্ষিত হইবে?

৫. (ক) পরাবর্ত্য অক্সিজেন তড়িৎদ্বার, (খ) যে পরাবর্ত্য তড়িৎদ্বারের অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া নিম্নরূপ :  $N_2 + 2H_2O + e = NH_3 + \frac{1}{2}H_2 + NO_3^-$  এবং (গ) যে পরাবর্ত্য কোষের রাসায়নিক বিক্রিয়ার মোট ফলাফল হইল দ্রবণে  $MgBr_2$  উৎপাদন, এই কোষগুলির বিভবের মান নির্ণয় কর।

৬. নিম্নলিখিত কোষগুলির অর্ধ-কোষ বিক্রিয়া ও সম্পূর্ণ-কোষ বিক্রিয়া লিখ :

- (i)  $Ag | Ag^+, I^-, AgI(s) | Ag$  (ii)  $Ag | Ag^+ || Au^{+++} | Au$   
 (iii)  $Cd(Hg) (l) | CdSO_4, nH_2O(s) | CdSO_4, Hg_2SO_4(s) | Hg$   
 (iv)  $Pt | H_2 | H^+ || Zn^{++} | Zn$

ইহাদের EMF গণনা কর।

৭. নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলি যে কোষে সংঘটিত হয় তাহাদের সংকেত লিখ :—

- (i)  $Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^-$   
 (ii)  $AgCl + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Ag + H^+ + Cl^-$   
 (iii)  $Fe^{+++} + Ag \rightleftharpoons Fe^{++} + Ag^+$

## উনবিংশ অধ্যায়

অ্যাসিড ও ক্ষার ; pH ও সূচক

(Acids and Bases ; pH and Indictaors)

অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রাচীন ধারণা ও উহাদের বিয়োজন-ক্রমক (Classical Concepts of Acids and Bases and their Dissociation Constant) : সাধারণতঃ অ্যাসিড বলিতে আমরা সেই সকল পদার্থকে বুঝি যাহাদের সংগঠক হাইড্রোজেন আয়নসমূহ দ্বারা প্রাতিস্থাপনযোগ্য, এবং যাহারা অল্পমাত্রায়, করকারী প্রকৃতিবিশিষ্ট ও সূচক পদার্থের বর্ণ পরিবর্তনে সক্ষম, ইত্যাদি গুণবিশিষ্ট। আঙ্গিক বিচারে অ্যাসিডের এইরূপ সংজ্ঞা মোটামুটিভাবে যথেষ্ট সন্তোষজনক, কিন্তু ইহার ভিত্তিতে বিভিন্ন অ্যাসিডের তীব্রতার মাত্রিক পরিমাপ করিতে গেলেই অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়। অবশ্য, জলীয় দ্রবণে সকল অ্যাসিডই জলের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করে (৩৭২ পৃষ্ঠার পাদটীকা দ্রষ্টব্য) এবং যে-কোন ক্ষারের উপস্থিতিতেই উহার মান হ্রাস পায় (অর্থাৎ,  $\text{OH}^-$  আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়) ; সুতরাং, অ্যাসিড ও ক্ষারের এই ধর্মের ভিত্তিতে উহাদের আপেক্ষিক তীব্রতার মাত্রিক পরিমাপ সম্ভব।

হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব যেহেতু অসুগোচর লঘুতা সূত্র (৩৭৩ পৃষ্ঠা) দ্বারা বিয়োজন-ক্রমকের সহিত সম্পর্কিত, অতএব বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারের বিয়োজন-ক্রমক  $K_a$  ও  $K_b$ -র মান তুলনা করিলে উহাদের আপেক্ষিক তীব্রতার পরিমাপ পাওয়া যাইতে পারে।

$$\text{অ্যাসিড : } \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- : \therefore K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{a^2c}{1-a}$$

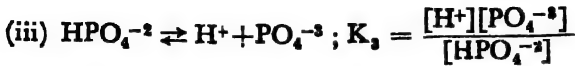
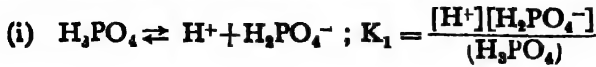
$$\text{ক্ষার : } \text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^- ; \therefore K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{a^2c}{1-a}$$

উপরোক্ত সমীকরণগুলি কেবলমাত্র মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারসমূহ তীব্র ভূমিকাবিশিষ্ট পদার্থ বলিয়া উহাদের ক্ষেত্রে অসুগোচর লঘুতা সূত্র প্রযোজ্য নহে। সুতরাং, বিয়োজন-ক্রমকের (যাহাকে স্বাভাবিকভাবে প্রোটোলিসিস ক্রমকও বলা হয়) পারস্পরিক তুলনা দ্বারা তীব্রতার আপেক্ষিক পরিমাপ কেবলমাত্র মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের ক্ষেত্রেই সম্ভব।

**বহুকারী অ্যাসিড (Polybasic Acids) :** কসকল অ্যাসিড, সালফিউরিক অ্যাসিড, প্রভৃতি বহুকারী অ্যাসিডসমূহ একাধিক বিভিন্ন পর্যায়ে



আয়নায়িত হর এবং উহাদের প্রোটন বিরোজননের বিভিন্ন পর্যায়ে বিরোজন-ক্রমকের মান বিভিন্ন। পর্যায়ক্রমিক বিরোজন-ক্রিয়া নিয়ন্ত্রণ হইয়া থাকে:



বিরোজন-ক্রিয়ার ক্রমপর্যায়সমূহের বিরোজন-ক্রমকের মান ক্রমশঃ হ্রাস পায়, কারণ অ্যাসিডের অবশিষ্টাংশের ঋণাত্মক আধান ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাওয়ার কলে অবশিষ্টাংশের প্রোটন আবর্ষণের মাত্রাও ক্রমশঃ বৃদ্ধি পায়। এই কারণে সর্বদাই লক্ষ্য করা যায় যে,  $K_1 > K_2 > K_3$ । ফসফরিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে  $K_1 = 1.1 \times 10^{-3}$ ;  $K_2 = 7.5 \times 10^{-8}$ ;  $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$ ; কার্বনিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রে  $K_1 = 4.31 \times 10^{-7}$ ;  $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ ।

অ্যাসিড ও ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশের আধুনিক পদ্ধতি (Modern Method of Expressing Acid and Base Strength):  $[\text{H}^+]$ -কে  $pH$  দ্বারা প্রকাশের অনুরূপ একটি পদ্ধতি আজকাল  $K_a$ -কে প্রকাশ করিবার জন্য সুপ্রচলিত, অর্থাৎ,  $K_a$ -এর বদলে  $pK_a$  ব্যবহৃত হয়, যাহার সংজ্ঞা নিম্নরূপ —

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad \dots \quad (19.1)$$

ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতিতে কোন নতুন নীতির আশ্রয় লওয়া হয় নাই, নিম্নোক্তই প্রকাশভঙ্গীর সুবিধার্থে এইরূপ পদ্ধতি অবলম্বন করা হয়।

ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশের ক্ষেত্রে অবশ্য সম্পূর্ণ নূতন নীতি অবলম্বন করা হয়। ব্রায়েনস্টেড তত্ত্ব (৪৩৬ পৃষ্ঠা) অনুযায়ী সকল ক্ষারই প্রোটন-গ্রাহক (proton acceptors)। যথা,  $\text{NH}_3$  (ক্ষার) প্রোটন গ্রহণ করিয়া  $\text{NH}_4^+$  আয়নে রূপান্তরিত হয়;  $\text{OH}^-$  আয়ন (ক্ষার) অনুরূপভাবে  $\text{H}_2\text{O}$  গঠন করে, ইত্যাদি।  $\text{NH}_4^+$  আয়ন ও  $\text{H}_2\text{O}$ -কে যথাক্রমে  $\text{NH}_3$  (ক্ষার)-এর ও  $\text{OH}^-$  আয়নের (ক্ষার) পরিপূরক অ্যাসিড (conjugate acid) বলা হয়। আধুনিক পদ্ধতিতে কোন ক্ষারের তীব্রতা প্রকাশ করিতে হইলে উহার পরিপূরক অ্যাসিডটির  $pK_a$ -র মান উল্লেখ করা হয়। অন্তর্ভাবে বলা যাইতে পারে, অ্যামোনিয়ার ক্ষারীর তীব্রতা প্রকাশ করিতে হইলে উহা  $\text{NH}_3$ -র  $K_b$  দ্বারা [ (i) নং সমীকরণ ] প্রকাশ না করিয়া  $\text{NH}_4^+$ -র পরিপূরক অ্যাসিড  $\text{NH}_4^+$  আয়নের  $pK_a$  [ (ii) নং সমীকরণ ] দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

$$(i) K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$(ii) K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\therefore pK_a + pK_b = pK_w \quad \dots \quad \dots \quad (19.2)$$

অর্থাৎ, 25°C তাপমাত্রায় অ্যামোনিয়ার ক্ষারীয় বিরোজন-ধ্রুবক  $K_b$ -র মান  $10^{-5}$  হইলে উহার  $pK_b=5$  এবং  $pK_a=pK_w-5=14-5=9$  হইবে। আধুনিক

অ্যাসিডের তীব্রতা ( Strength of Acids )

$pK_a \downarrow$	WEAK ACIDS ( $K_a$ values, $\sim 25^\circ C$ )				
	<i>Very Strong</i> :— $HClO_4$ , $HI$ , $HBr$ , $HCl$ , $HNO_3$ , $CCl_3COOH$				
1—2	$Cl_2CHCOOH$ , 5.2 $\times$	Oxalic A., 3.7 $\times$	$H_2SO_4$ , 1.7 $\times$	Maleic A., 1.2 $\times$	$H_3PO_4$ , 1.1 $\times 10^{-2}$
2—3	$CNCH_2COOH$ , 3.7 $\times$	Malonic A., 1.6 $\times$	$ClCH_2COOH$ , 1.55 $\times$	Salicylic A. 1.0 $\times 10^{-4}$	
3—4	HF, 9 $\times$	Citric A., 8 $\times$	Nitrous A., 6	$H.COOH$ , 2 $\times$	HCNO 1.5 $\times$
4—5	Succinic A., 6.7 $\times$	$C_6H_5COOH$ , 6.1 $\times$	$CH_3COOH$ , 1.8 $\times$	$C_6H_5COOH$ , 1.5 $\times$	$C_6H_7COOH$ , 1.3 $\times 10^{-5}$
5—6					
6—7	$H_2CO_3$ 4.3 $\times 10^{-7}$				
7—8					
8—9	HCN 1.3 $\times 10^{-9}$				
9—10	Boric Acid 6 $\times 10^{-10}$ , Phenol 1.3 $\times 10^{-10}$				
10—11					
11—12	$H_2O_2$ 2 $\times 10^{-12}$				
$pK_a \downarrow$ = 14 - $pK_b$	$pK_b \downarrow$	WEAK BASES ( $K_b$ -values, $\sim 25^\circ C$ )			
11—12	2—3	$(C_2H_5)_2NH$ (1.2 $\times 10^{-4}$ )			
10—11	3—4	$(CH_3)_2NH$ , 5.0 $\times$	$C_2H_5NH_2$ , 4.6 $\times$	$CH_3NH_2$ , 4.0 $\times 10^{-4}$	
9—10	4—5	$(CH_3)_3N$ , 6.5 $\times$	$NH_3$ , 1.8 $\times 10^{-5}$		
$(pK_a) \rightarrow$		Hydrazine, $K_b 2.2 \times 10^{-8}$ (8.34)	Pyridine, $2.3 \times 10^{-9}$ (5.36)	Aniline, $5 \times 10^{-10}$ (4.70)	$(C_6H_5)_2NH$ , 6.9 $\times$ (0.84) Urea $1.5 \times 10^{-14}$ (0.18)

রীতি অনুযায়ী বলা হয় যে,  $pK_a$ -এর মান যত অধিক হইবে, অ্যাসিডের তীব্রতা তত কম এবং ক্ষারের তীব্রতা তত বেশী হইবে। ইহা বুঝা প্রয়োজন যে, 'সামান্য

অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়কেই অ্যাসিড হিসাবে গণ্য করিয়া উহাদের তীব্রতাকে অ্যাসিড বিয়োজন-ক্রমকের দ্বারা হিসাবে প্রকাশ করিতেছি। এই পদ্ধতিটি যথেষ্ট সরল ও সুস্তিসঙ্গত এবং ইহার ব্যবহার ক্রমঃ বৃদ্ধি পাইতেছে।

**জৈব অ্যাসিডের তীব্রতা সম্বন্ধে মন্তব্য (Strength of Organic Acids) :**  
উপরোক্ত তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যায় যে, কোন অ্যাসিডের অ্যানায়নটির হাইড্রোজেন পরমাণুসমূহ ঋণাত্মক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন আকর্ষণকারী) মূলক, যথা Cl, CN ইত্যাদি দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিলে অ্যাসিডটির তীব্রতা বৃদ্ধি পায়, কারণ ইহার ফলে অ্যানায়নটির ( $-\text{COO}-$ ) প্রান্তিক অংশটি অধিকতর ঋণাত্মক হইবার দরুণ উহা হাইড্রোজেন আয়নকে আরও অধিক বিকর্ষণ করে। উদাহরণস্বরূপ, অ্যাসেটিক, মনোক্লোরো-অ্যাসেটিক, ডাইক্লোরো-অ্যাসেটিক ও ট্রাইক্লোরো-অ্যাসেটিক অ্যাসিড ত্রণীতে অ্যাসিডের তীব্রতা উল্লিখিত ক্রমানুযায়ী বৃদ্ধি পায় এবং ট্রাইক্লোরো-অ্যাসেটিক অ্যাসিডের তীব্রতা বস্তুতঃপক্ষে প্রায় নাইট্রিক অ্যাসিডের সহিত তুলনীয়। অ্যাসেটিক, মনোক্লোরো, ডাইক্লোরো ও ট্রাইক্লোরোঅ্যাসেটিক অ্যাসিডের ক্ষেত্রেও এই একই বৃত্তি প্রযোজ্য। ইহাও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কার্বনিক অ্যাসিডের তীব্রতা হাইড্রোসালফিক অ্যাসিড অপেক্ষা

অ্যাসিড	$K_a$	অ্যাসিড	$K_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2 \times 10^{-5}$
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$155 \times 10^{-5}$	$\text{FCH}_2\text{COOH}$	$210 \times 10^{-5}$
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$5,200 \times 10^{-5}$	$\text{F}_2\text{CHCOOH}$	$303 \times 10^{-5}$
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	$120,000 \times 10^{-5}$	$\text{F}_3\text{CCOOH}$	$185,000 \times 10^{-5}$

বেশী এবং KCN-কে দীর্ঘকাল বায়ুতে উন্মুক্ত রাখিলে উহার  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -তে রূপান্তরিত হইবার ইহাই মূল কারণ। অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, আত্মহত্যা করিবার উদ্দেশ্যে KCN সেবন করা সত্ত্বেও মৃত্যু ঘটে নাই ; উল্লিখিত বিক্রিয়ার ফলে KCN  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -তে রূপান্তরিত হইবার ফলেই এইরূপ ঘটয়া থাকে। কার্বনিক অ্যাসিড কার্বন ডাইঅক্সাইড (কার্বনিক অ্যাসিড) অপেক্ষা মৃদু ; এই কারণে কার্বনিক অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণের ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa}$ ) মধ্য দিয়া  $\text{CO}_2$  গ্যাস চালিত করিলে কার্বনিক অ্যাসিড অধঃক্ষিপ্ত হয় ; বিপরীতভাবে, লক্ষ্য করা যায় যে, কেনল NaOH-এ দ্রবীভূত হয়, কিন্তু উহা  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -তে অদ্রবণীয়।

**অজৈব অ্যাসিডের তীব্রতা (Strength of Inorganic Acids) :** অজৈব অ্যাসিডসমূহের তীব্রতার ক্রমপর্যায় নিম্নরূপ :



অনুরূপ গঠননিশিষ্ট অক্সিঅ্যাসিডসমূহের মধ্যে যে অ্যাসিডের কেন্দ্রীয় পরমাণুটি যত বেশী ভড়িং-ঋণাত্মক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন আকর্ষণকারী) সেই অ্যাসিডের তীব্রতা তত বেশী। নিম্নের তালিকায় S, Se ও Te এবং Cl, Br ও I যুক্ত অনুরূপ গঠনের অক্সিঅ্যাসিডসমূহের তীব্রতার তুলনা করা হইয়াছে। জৈব অ্যাসিডের হাইড্রোজেন পরমাণুকে কোন ঋণাত্মক মূলক দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিলে

অ্যাসিড	প্রাথমিক বিয়োজন ধ্রুবক $K_1$	অ্যাসিড	$K_a$
$H_2SO_4$	$1.7 \times 10^{-2}$	$HOCl$	$3.5 \times 10^{-8}$
$H_2SeO_4$	$3 \times 10^{-2}$	$HOBr$	$2 \times 10^{-9}$
$H_2TeO_4$	$6 \times 10^{-2}$	$HOI$	$5 \times 10^{-10}$

যে কারণে উহার তীব্রতা বৃদ্ধি পায়, অজৈব অ্যাসিডসমূহের উল্লিখিত অ'চরণেরও সেই একই কারণ।

এই একই কারণে নিম্নতর অক্সিঅ্যাসিড অপেক্ষা উচ্চতর অক্সিঅ্যাসিড অপেক্ষাকৃত অধিক তীব্র হইয়া থাকে, কারণ পূর্বোক্ত ক্ষেত্রে কেন্দ্রীয় পরমাণুটির ঋণাত্মক আধান বস্তুতঃপক্ষে অপেক্ষাকৃত বেশী, অর্থাৎ ইলেকট্রন আকর্ষণের ক্ষমতা অপেক্ষাকৃত অধিক। হাইড্রোজেন হ্যালাইডসমূহের তীব্রতার ক্রমপর্যায় অবশ্য ইহার বিপরীত :  $HI > HBr > HCl$  ; ইহার কারণ, হ্যালোজেন পরমাণুটির আয়তন যত অধিক হইবে উহার আধান-ঘনত্ব (charge density) তত হ্রাস পাইবে এবং এই কারণে ঋণাত্মক হ্যালাইড আয়ন ইহাতে হাইড্রোজেন আয়ন তত সহজে বিচ্যুত হইবে।

ক্ষারের তীব্রতা সম্বন্ধে মন্তব্য (Remarks on the Strength of Bases): জৈব ক্ষারসমূহের মধ্যে ডাই-ইথাইলঅ্যামিন, পিপারিডিন ও গুয়ানিডিনের তীব্রতা সর্বাধিক। ইহা লক্ষণীয় যে, অ্যামোনিয়া, মিথাইলঅ্যামিন, ডাইমিথাইলঅ্যামিন ও ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন এবং অ্যামোনিয়া, ইথাইলঅ্যামিন, ডাইইথাইলঅ্যামিন ও ট্রাইইথাইলঅ্যামিন শ্রেণীর ক্ষেত্রে সেকেশ্বরী অ্যামিন পর্যন্ত তীব্রতা ক্রমশঃ বৃদ্ধি, পায়, কিন্তু সেকেশ্বরী অ্যামিনের তুলনায় টারশিয়ারী অ্যামিনের তীব্রতা অনেক কম। টারশিয়ারী অ্যামিনে নাইট্রোজেন পরমাণুর চতুর্দিকে তিনটি অ্যালকিল মূলক থাকিবার ফলে সম্ভবতঃ ত্রিমাত্রিক বাধার (steric hindrance) দ্রুত নাইট্রোজেনের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনজোড়টির কার্যকারিতা কিছুটা ক্ষুণ্ণ হয় এবং এই কারণেই উহার ক্ষারীয় তীব্রতা হ্রাস পায়। ইহাও লক্ষণীয় যে, অ্যামোনিয়ার

তুলনার অ্যানিলিন ও পিরিডিন অভ্যন্তরীণ যুগ্ম কার, এবং অ্যালকিল ও অ্যারিল অ্যামিনসমূহের মধ্যে ডাইইথাইল অ্যামিনের তীব্রতা সর্বাধিক।

**অ্যাসিডের তীব্রতা নির্ণয়ের অন্যান্য পদ্ধতি (Other Methods of Determining Acid Strength) :** অ্যাসিড ও ক্ষারের তীব্রতা নির্ণয়ের অন্যান্য করেকটি পদ্ধতি এক সময়ে বেশ প্রচলিত ছিল ; যথা, একটি ক্ষারের দুইটি অ্যাসিডের মধ্যে বর্টন পরিমাপন ( কিংবা ইহার বিপরীত ), অ্যাসিড কিংবা ক্ষারের বিশেষ বিশেষ বিক্রিয়ার উপর অনুঘটন ক্ষমতা নির্ধারণ, ইত্যাদি। এই সব পদ্ধতিগুলির কলাকল মাত্রিক বিচারে খুব একটা নির্ভরযোগ্য হয় না। সুতরাং আধুনিক ভৌত রসায়নে ইহাদের প্রয়োগ খুবই সীমিত ও আমরা ইহাদের সম্বন্ধে আর আলোচনা করিব না।

**উদাহরণ 1 :** কঠিক সোডা বার। সালফিউরিক ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের প্রশমন-তাপ যথাক্রমে 15,650 ও 13,700 ক্যালরি। 1 তুলাংক সোডিয়াম ক্লোরাইডে 1 তুলাংক সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রুত করিলে 650 ক্যালরি তাপ উৎপন্ন হয়। অ্যাসিডিটি অর্থাৎ তীব্রতার অনুপাত গণনা কর।

$\frac{1}{2}H_2SO_4 + NaCl \rightleftharpoons \frac{1}{2}Na_2SO_4 + HCl$  বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণমাত্রায় নিম্নরূপ হইলে 15,650—13,700=1950 ক্যালরি তাপ উৎপন্ন হইত। বাস্তবক্ষেত্রে 650 ক্যালরি তাপ উৎপন্ন হইতে দেখা যায়। সুতরাং, HCl প্রতিস্থাপনের হার =  $(650/1950) \times 100 = 33\%$ । অতএব, HCl-এর তীব্রতা :  $H_2SO_4$ -এর তীব্রতা = 67 : 33 = 2 : 1।

**অ্যাসিড ও ক্ষারের ব্রনস্টেড-লাউরি তত্ত্ব (Brønsted Lowry Theory of Acids and Bases) :** অ্যাসিড ও ক্ষারের যে সাধারণ সংজ্ঞার সহিত আমরা পরিচিত, তাহাতে হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়নের উপস্থিতির উপর সর্বাধিক গুরুত্ব আরোপ করা হইয়াছে। জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে এইরূপ সংজ্ঞা যদিও যথেষ্ট উপযোগী, কিন্তু অজলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে উহা প্রয়োগ করিতে গেলে অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায়, হাইড্রক্সিল আয়নের উপস্থিতিতে ক্ষারীয় ধর্মের সার্বজনীন শর্তরূপে গণ্য করা যাইতে পারে না, কারণ হাইড্রক্সিল মূলক-বিহীন অনেক দ্রাবকে হাইড্রক্সিল মূলকবিহীন অনেক পদার্থের ক্ষারীয় ধর্ম লক্ষ্য করা গিয়াছে, যথা, তরল অ্যামোনিয়াতে সোডামাইড, এবং এমন কি বেজিন দ্রাবকে অ্যামোনিয়া ও অ্যামিনসমূহ, ইত্যাদি।

1923 খ্রীষ্টাব্দে ব্রনস্টেড ও ল্যৌরি অ্যাসিড ও ক্ষারের এমন একটি সংজ্ঞা প্রস্তাব করেন যাহা সকলপ্রকার দ্রাবকে অ্যাসিড-ক্ষারীয় আচরণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। সাধারণ প্রচলিত সংজ্ঞার দ্বারা এই নতুন সংজ্ঞাতেও অ্যাসিড ধর্মকে হাইড্রোজেন আয়ন বা প্রোটনের সহিত সম্পর্কিত বলিয়া মনে করা হয়, কিন্তু ক্ষারের সংজ্ঞা সম্পূর্ণ নূতনভাবে বর্ণিত হয়। ব্রনস্টেডের এই নূতন তত্ত্বের

সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ ও লক্ষণীয় বিষয় এই যে, এই তত্ত্বে অ্যাসিড ও ক্ষারের যথা-ক্রমে প্রোটন প্রদান ও গ্রহণের নিজস্ব দ্রাবক-নিরপেক্ষ স্বাভাবিক প্রবণতা হেতু উভয়ের মধ্যে একটি যোগসূত্র খুঁজিয়া লওয়া হইয়াছে, এবং এই প্রবণতা কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকের উপস্থিতির উপর নির্ভরশীল নহে। উহাদের সংজ্ঞা এবং তাহার কয়েকটি প্রয়োগ নিয়ে আলোচিত হইল।

অ্যাসিড ও ক্ষারের এই আধুনিক তত্ত্বের উপযোগিতা লক্ষ্য করিয়া ইহা যোটার্ণটি সার্বজনীন ভাবে স্বীকৃত হইয়াছে। বিজ্ঞানী লিউইস (G.N. Lewis) অবশ্য এই তত্ত্বের কিছুটা পরিবর্তন করেন। তাঁহার মতে, ব্রনস্টেড সংজ্ঞাটির প্রয়োগক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত সীমিত এবং প্রোটনের অস্তিত্বের উপর অতিরিক্ত নির্ভরশীল, 'Proton cult'। যে-সকল অণু (অতিরিক্ত যোজ্যতা-বন্ধন গঠনের ক্ষমতা প্রয়োজনীয়) ইলেকট্রনের অভাব আছে সেই ধরণের প্রোটন-বিহীন পদার্থ, যথা  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO$ , ইত্যাদিকেও তিনি অ্যাসিড শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত করেন এবং যে-সকল পদার্থে অন্ততঃপক্ষে একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়ের অস্তিত্ব আছে তাহাদিগকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করেন। লিউইস মতবাদ অনুসারে, যে কোন প্রকার অসমযোগী বন্ধন (co-ordinate covalency) গঠনকেই অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া হিসাবে মনে করা যাইতে পারে। সাধারণতঃ, লিউইস তত্ত্ব অপেক্ষা ব্রনস্টেড তত্ত্বের প্রচলন অপেক্ষাকৃত বেশী এবং সম্ভ্রান্ত নিয়ে শেখোক্ত তত্ত্বটি বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

### অ্যাসিডের সংজ্ঞা :

- (i) যে সকল অণুর প্রোটন প্রদানের প্রবণতা আছে তাহাই অ্যাসিড।
- (ii) কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকে কোন অ্যাসিডের বিরোজন-মাত্রা ঐ দ্রাবকটির প্রোটন গ্রহণের ক্ষমতার উপর নির্ভরশীল।

### ক্ষারের সংজ্ঞা :

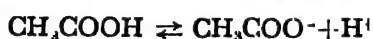
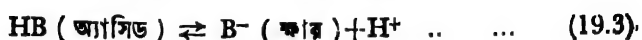
- (i) যে সকল অণুর প্রোটনের সহিত সংযুক্ত হইবার প্রবণতা আছে, তাহাই ক্ষার।

ব্রনস্টেড-এর অ্যাসিড-ক্ষার তত্ত্বের তিনটি সিদ্ধান্ত আমাদের পক্ষে বিশেষভাবে প্রণিধানযোগ্য। তাহারাই হইল—

- (১) অ্যাসিড ক্ষারের পদ্ধিপুরক ধর্ম ;
- (২) প্রশমন-ক্রিয়া মাত্রেই  $(অ্যাসিড)_1 + (ক্ষার)_2 \rightleftharpoons (অ্যাসিড)_2 + (ক্ষার)_1 \dots$  এই সাধারণ সংকেত দ্বারা প্রকাশযোগ্য, এবং,
- (৩) অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন ক্রিয়া, অ্যাসিডের বিরোজন ক্রিয়া, আর্দ্রবিলেপন, এবং বাফার ক্রিয়া—এই সমস্ত বিক্রিয়াই উপরোক্ত অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমনের সাধারণ সংকেতেরই ভিন্ন ভিন্ন প্রকাশভঙ্গী মাত্র।

## (১) পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার ( Conjugate Acid-Base ) :

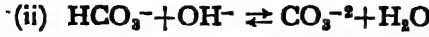
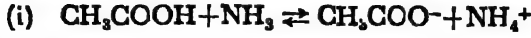
অ্যাসিড ও ক্ষারের উল্লিখিত সংজ্ঞার একটি অতি গুরুত্বপূর্ণ ও সুক্লিসঙ্গত ফলাফল এই যে, অ্যাসিডের যেহেতু প্রোটন প্রদানের প্রবণতা বর্ধমান, অতএব প্রোটন প্রদানের পর অ্যাসিডের অবশিষ্টাংশটিকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করা উচিত, কারণ বিপরীত বিক্রিয়া অনুযায়ী উহার অবশিষ্ট প্রোটন সংযোগের প্রবণতা থাকিতে হইবে। ইহা নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



HB ও B<sup>-</sup>কে পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার জোড় বলা হয়। সুতরাং অ্যাসিটেট আয়নকে (বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন আয়নায়নকেই) ক্ষার রূপে গণ্য করা যাইতে পারে। এই ধারণা অনুসারে অ্যাসিটেট আয়ন, সাল্পাটাইড আয়ন, অ্যামোনিয়া (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, ইত্যাদি ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট, কারণ উহাদের সহিত প্রোটন সংযুক্ত হইয়া যথাক্রমে CH<sub>3</sub>COOH, HCN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (HPO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, ইত্যাদি পরিপূরক অ্যাসিড গঠনের প্রবণতা বর্ধমান। অনুরূপভাবে, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> আয়নকে সালফিউরিক অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। কঠিন সোডাক্সে ক্ষার নামে অভিহিত না করিয়া শুধুপক্ষে হাইড্রক্সিল আয়নকে ঐ নামে উল্লেখ করা উচিত। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, যে অ্যাসিড যত তীব্র উহার পরিপূরক ক্ষারটি তত মৃদু এবং যে ক্ষারের তীব্রতা যত বেশী তাহার পরিপূরক অ্যাসিডের তীব্রতা তত কম। সুতরাং, অ্যাসেটিক অ্যাসিড যেহেতু হাইড্রোক্সেলিক অ্যাসিড অপেক্ষা মৃদু, অতএব অ্যাসিটেট আয়ন হাইড্রাইড আয়ন অপেক্ষা অধিকতর তীব্র ক্ষার।

পরিপূরক ভঙ্গুর সুবিধা এই যে, ইহার ফলে কেবলমাত্র কোন নির্দিষ্ট ক্ষার সম্পর্কে আলোচনা না করিয়া উহার পরিপূরক অ্যাসিডটি সম্পর্কেও আলোচনা করা যাইতে পারে। যথা, অ্যামোনিয়ার ক্ষারীয় তীব্রতা বিচার করা এবং অ্যামোনিয়ার পরিপূরক অ্যাসিড, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> আয়নের অ্যাসিড তীব্রতা বিচার করা সমার্থক (৪২৭ পৃষ্ঠা)। সুতরাং ভ্রমস্কেত ভঙ্গুর সকল প্রকার অ্যাসিড ও ক্ষারকে একটি সাধারণ দৃষ্টিকোণ হইতে বিচার করা সম্ভব হয়, যথা অ্যাসিড, অথবা ক্ষারের পরিপূরক অ্যাসিডের তীব্রতা; ক্ষারের তীব্রতা বিচার করার আদৌ কোন প্রয়োজন হয় না।

(২) অক্সনস্টেড তত্ত্বের আলোকে প্রশমন-ক্রিয়া : অক্সনস্টেড তত্ত্ব অনুযায়ী যে কোন অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়াই প্রকৃতপক্ষে পরিপূরক অ্যাসিড ও ক্ষার গঠন যাত্র। উদাহরণরূপ বলা যায়, নিম্নলিখিত (i) নং সমীকরণ অনুযায়ী



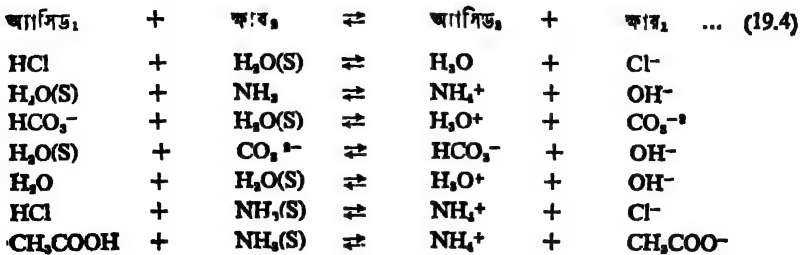
অ্যামোনিয়া দ্বারা অ্যাসেটিক অ্যাসিডের প্রশমন কালে প্রকৃতপক্ষে অ্যাসিটেট আয়ন (অ্যাসেটিক অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার) ও অ্যামোনিয়াম আয়ন (অ্যামোনিয়ার পরিপূরক অ্যাসিড) উৎপন্ন হইতেছে যাত্র। অনুকূপভাবে, ক্ষার দ্বারা কার্বনেট প্রশমনের দ্বিতীয় পর্যায়ে, অর্থাৎ হাইডক্সিল আয়ন ( $\text{OH}^-$ ) দ্বারা বাইকার্বোনেট আয়নের ( $\text{HCO}_3^-$ ) প্রশমনকালে কার্বনেট আয়ন  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{HCO}_3^-$  অ্যাসিডের পরিপূরক ক্ষার) ও  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{OH}^-$  ক্ষারের পরিপূরক অ্যাসিড) উৎপন্ন হয়। সুতরাং, যে-কোন অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়াকে নিম্নলিখিতভাবে দেখানো যাইতে পারে :



অ্যাসিড<sub>১</sub>-ক্ষার<sub>১</sub> ও অ্যাসিড<sub>২</sub>-ক্ষার<sub>২</sub> পরিপূরক অ্যাসিড-ক্ষার জোড়। সুতরাং, অ্যাসিড<sub>১</sub>-ক্ষার<sub>১</sub> ও অ্যাসিড<sub>২</sub>-ক্ষার<sub>২</sub> পরিপূরক জোড়দ্বয়ের অ্যাসিড দুইটির তীব্রতা জানা থাকিলে প্রশমন-মাত্রা, অর্থাৎ উল্লিখিত প্রশমন বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থার অবস্থান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

### (৩) বিয়োজন, আর্জ'-বিপ্লবণ এবং বাফার ক্রিয়া

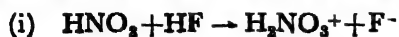
(i) বিয়োজন মাত্রাই প্রকৃত বিচারে উপরোক্ত সাধারণ সমীকরণ অনুসারে দ্রবণের সঙ্গে প্রোটন বন্টন বিক্রিয়া। নিম্নের কয়েকটি উদাহরণ হইতে ইহা সহজেই প্রতিভাত হইবে (S চিহ্ন দ্রাবকের নির্দেশক) :—



সুতরাং দেখা যাইতেছে দ্রাবকের প্রোটন দান বা গ্রহণ ক্ষমতার উপর বিয়োজন-মাত্রা নির্ভর করে। ইহার একটি চরম উদাহরণ নিম্নে দেখান হইল।



ভরল HF-এর প্রোটন গ্রহণক্ষমতা নূনতম। এই দ্রাবকে নাইট্রিক অ্যাসিডের ত্যার ভীত্র অ্যাসিডেরও অ্যাসিড ধর্ম পরিস্ফুট হইতে পারে না, কারণ অ্যাসিড হইতে দ্রাবকে প্রোটন স্থানান্তরকরণ সম্ভব হয় না। বস্তুতঃপক্ষে, ইহার বিপরীত দিকে, অর্থাৎ দ্রাবক হইতে নাইট্রিক অ্যাসিডে প্রোটন স্থানান্তরিত হয় (i) নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য)। জলে অ্যামোনিয়া দ্রবীভূত করিলে যে বিক্রিয়া (ii) নং সমীকরণ) ঘটে তাহার সহিত এই বিক্রিয়ার সাদৃশ্য লক্ষণীয় :



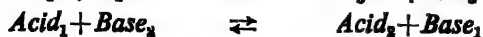
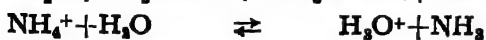
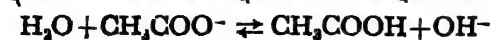
সুতরাং, অ্যামোনিয়া ও  $\text{OH}^-$  আয়নকে ক্ষার হিসাবে গণ্য করা যতখানি যৌক্তিক এই ক্ষেত্রে নাইট্রিক অ্যাসিড ও ফ্লুরোরাইড আয়নকে ক্ষার রূপে গণ্য করার যৌক্তিকতাও ঠিক ততখানি। এই তথ্যটি ত্রয়নস্টেড ভব্দের এই মূল বক্তব্যকেই সমর্থন করে যে, যে-কোন অ্যাসিড হইতে উদ্ভূত অ্যানায়ন মাজেই ক্ষারের প্রকৃতি-বিশিষ্ট এবং নাইট্রিক অ্যাসিডের ত্যার ভীত্র অ্যাসিডও কোন উপযুক্ত দ্রাবকে ক্ষারের ভূমিক। গ্রহণ করিতে পারে। আর একটি উদাহরণ নিয়ে আলোচিত হইল।

ধরা যাক, কোন যুগ্ম ক্ষার, যথা অ্যানিলিনকে বিসুদ্ধ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত করা হইয়াছে। নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটি (সমীকরণ 19.4a) সঙ্গে সঙ্গে প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় নিম্পন্ন হইবে :



ইহার ফলে তুল্যাংক পরিমাণ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  আয়ন বিমুক্ত হইবে যাহা ত্রয়নস্টেড সংজ্ঞা অনুযায়ী মোটামুটি ভীত্র ক্ষার ; সুতরাং দ্রবণটি কিছুটা ভীত্র ক্ষারীয় প্রকৃতি বিশিষ্ট হইবে। বস্তুতঃপক্ষে, অ্যানিলিন, পিরিডিন, ইত্যাদি যে সকল অতি যুগ্ম ক্ষারকে জলীয় দ্রবণে সঠিকভাবে টাইট্রেশন করা যায় না, বিসুদ্ধ অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণে তাহাদেরও টাইট্রেশন করা সম্ভব। সুতরাং, অ্যাসিড-ধর্মী দ্রাবক ক্ষারের, এবং ক্ষার-ধর্মী দ্রাবক অ্যাসিডের ভীত্রতা বৃদ্ধি করে।

(ii) আর্দ্র-বিশ্লেষণের সমীকরণ মাজেই আমাদের সাধারণ-সমীকরণের ছাঁচে পড়ে, ইহা পূর্বেই বলা হইয়াছে, ও তুলনা করিলেই বুঝা যায়। যথা —



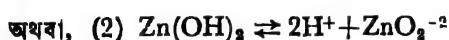
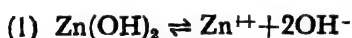
সুতরাং, আর্দ্র-বিশ্লেষণের জন্ত আর নূতন কোন আলোচনার প্রয়োজন করেনা।

(iii) বাকার মাজেই যেহেতু যুগ্ম অ্যাসিড বা ক্ষার এর সঙ্গে তাহার পরিপূরক ক্ষার বা অ্যাসিডের মিশ্রণ, সুতরাং বাকার ক্রিয়া মাজেই ত্রয়নস্টেড-এর সাধারণ

সমীকরণের বহিঃপ্রকাশ মাত্র। ইহা বাকার ক্রিয়া সমীকরণের সঙ্গে তুলনা করিলেই বুঝা যায়।

দ্রাবকের শ্রেণীবিভাগ (Classification of Solvents): ব্রনস্টেড ও লও অনুযায়ী, কোন নির্দিষ্ট পদার্থ অ্যাসিড অথবা কারীয়, বিরূপ প্রকৃতিবিশিষ্ট হইবে তাহা দ্রাবকের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল। উপরোক্ত আলোচনার দ্রাবকসমূহকে মোটামুটি তিনটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা হইয়াছে:—(i)  $H_2O$ ,  $NH_3$ , ইত্যাদি যে-সকল দ্রাবক প্রোটন গ্রহণ করিতে পারে তাহাদের কারীয় বা প্রোটন-গ্রাহী (protophilic) দ্রাবক বলা হয়; (ii)  $H_2O$ ,  $HF$  ইত্যাদি যে সকল দ্রাবক প্রোটন দান করিতে সক্ষম তাহাদের অ্যাসিড-ধর্মী বা প্রোটন দাতা (protogenic) দ্রাবক বলে; (iii) হেজেন, বেনজিন ইত্যাদি যে সকল দ্রাবকেব ক্ষেত্রে প্রোটন গ্রহণ বা দান কোনটিই সম্ভব নহে তাহাদের নিষ্ক্রিয় বা প্রোটন-নিবপেক (aprotic) দ্রাবক বলা হয়। জল অ্যাম্ফিপ্রোটিক, ইত্যাদি যে সকল দ্রাবক প্রোটন গ্রহণ এবং দান উভয়ই করিতে সক্ষম তাহাদের বলা হয় উভধর্মী (amphiprotic) দ্রাবক।

উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (Amphoteric Electrolytes or Ampholytes): যে সকল পদার্থে অ্যাসিড ও কারীয় উভয় প্রকৃতিই বর্তমান এবং দ্রবণে যাহা হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়ন উভয়ই উৎপন্ন করে, তাহাদিগকে উভধর্মী পদার্থ বলা হয়। জল,  $Zn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ , ইত্যাদি উভধর্মী পদার্থের সাধারণ উদাহরণ।  $Zn(OH)_2$  দুইভাবে আয়নায়িত হইতে পারে, যথা:—



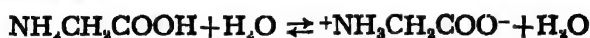
অ্যাসিডের উপস্থিতি প্রথম ধরনের বিয়োজন প্রক্রিয়ার পক্ষে অনুকূল, কারণ অ্যাসিড হইতে উদ্ভূত  $H^{+}$  আয়ন  $OH^{-}$  আয়নকে অপসারিত করে। অনুরূপভাবে, কারীয় মাধ্যমে  $H^{+}$  আয়ন অপসারিত হইবার ফলে  $Zn(OH)_2$ -এর বিয়োজন ক্রিয়া (2) নং সমীকরণ অনুযায়ী ঘটয়া থাকে। সুতরাং  $Zn(OH)_2$ -এর অ্যাসিড দ্রবণে  $Zn^{++}$  আয়ন থাকে, যাহা তড়িৎবিশ্লেষণকালে ক্যাথোড অভিমুখে চালিত হয়; অনুরূপভাবে, কারীয় দ্রবণে জিন্কেট আয়নের ( $ZnO_2^{-2}$ ) উপস্থিতি লক্ষ্য করা যায়, যাহা তড়িৎবিশ্লেষণকালে অ্যানোড অভিমুখে অগ্রসর হয়। এই ধরনের পদার্থকে উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ বলে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, জল স্বয়ং উভধর্মী পদার্থ।

অ্যামিনোঅ্যাসেটিক অ্যাসিড বা গ্লাইসিন,  $NH_2CH_2COOH$ , উভধর্মী তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ। ইহা অ্যাসিড বা কার উভয়ের দ্বারা আচরণ করিতে পারে এবং উহার জলীয় দ্রবণে কার বা অ্যাসিড কি

প্রকার পদার্থ যুক্ত করা হইতেছে তাহার উপর নির্ভর করিয়া উহার দুই প্রকার বিয়োজন ক্রিয়া সম্ভব।



যদি একই অণুর ক্ষেত্রে উভয় প্রকার বিয়োজন ক্রিয়া নিশ্চয় হয়, তাহা হইলে একই সঙ্গে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক উভয় প্রকার আধানবিশিষ্ট এক বিশেষ ধরণের আয়ন উৎপন্ন হয় বাহ্যাকে বলা হয় জুইটার বা ডিমেরক (zwitter or bipolar ion) আয়ন।



জলীয় দ্রবণে সম-ভড়িং বিন্দুর (iso-electric point) নিবটবর্তী অবস্থায় যে-কোন অ্যামিনোঅ্যাসিড প্রায় পুরাপুরিভাবে জুইটার আয়নরূপে থাকে।

## pH ও সূচক

(pH and Indicators)

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন দ্রবণেই  $\text{H}^+$  আয়নের কোনকণ যুক্ত বাধীন অস্তিত্ব নাই, এবং জলীয় দ্রবণ উহা প্রধানতঃ হাইড্রোনিয়াম বা অক্সোনিয়াম আয়ন,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , রূপে থাকে। সুতরাং পরবর্তী আলোচনায় জলীয় দ্রবণে  $\text{H}^+$  আয়নের উল্লেখ হারা একতপক্ষে  $\text{H}_3\text{O}^+$  আয়ন বুঝিতে হইবে।

দ্বিতীয়তঃ পরবর্তী আলোচনার অনুশাষনের সুবিধার্থে আকটিভিটির পরিবর্তে গাঢ় ব্যবহার করা হইয়াছে। সুতরাং, এই অধ্যায়ে আলোচিত আয়নীয় সাম্যাবস্থানুহের ক্ষেত্রে  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  ইত্যাদি যে সকল গাঢ় পদ ব্যবহার করা হইবে, সঠিকভাবে বিচার করিলে তাহা একতপক্ষে অ্যাকটিভিটি পদ। অতি লঘু দ্রবণ ব্যতীত অত্যাধিক ক্ষেত্রে অ্যাকটিভিটি ও গাঢ়ের পার্থক্য নগণ্য নহে, কিন্তু প্রাথমিক স্তরে আলোচনার সুবিধার্থে উহাদের পার্থক্যকে অগ্রাহ্য করা হইবে।

pH-এর গোড়ার কথা : হাইড্রোজেন তড়িৎদ্রাব ব্যবহার করিয়া হাইড্রোজেন আয়নের activity বা কার্যকরী গাঢ় (aH<sup>+</sup>) গতানুগতিক ভাবে গণনা করা যায় (পৃ: ৪১৬ ; সমী: 18.25)। বিজ্ঞানী সোরেনসেন (Sorensen, 1909) এই কার্যকরী গাঢ় pH (potenz H-ion, potenz জার্মান শব্দ অর্থ power বা ক্ষমতা) এককে প্রকাশ করেন। তিনি pH-এর এই সংজ্ঞা দেন :—

$$\text{pH} = -\log_{10} a\text{H}^+ \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (19.5)$$

ইহাতে দুই প্রকার লাভ হয়—

(১) প্রথমতঃ, পরীক্ষালব্ধ তড়িৎচালক বলের সহিত pH সরল রৈখিক, সুতরাং

$pH$ -এর শতকরা ত্রুটি  $EMF$ -এর পরীক্ষাগত শতকরা ত্রুটির সমান।  $aH^+$  কিংবা  $[H^+]$ -এর ক্ষেত্রে ইহা সত্য হইবে না।

(২) দ্বিতীয়তঃ  $pH$  স্কেল অতি সহজ ও বহুব্যাপক।

$pH$ -এর তত্ত্বীয় বনিয়াদ : যদিও বহু গ্রন্থকার  $pH$ -এর উপরোক্ত সংজ্ঞা দেন, কিন্তু ইহা মনে রাখা প্রয়োজন, উপরের সংজ্ঞাব তত্ত্বীয় বনিয়াদ খুব সুদৃঢ় বলা যায় না, কারণ একটি আয়নের কার্যকরী গাঢ়ত্ব (Single ion activity), ফলতঃ  $pH$ , জানিবার তত্ত্বীয় বিচারে নির্দোষ কোন পদ্ধতি অদ্যাপি আবিষ্কৃত হয় নাই। সুতরাং প্রকৃত  $aH^+$  জানিবার কোন পন্থাই নাই, ইহা কিছুটা অনুমান-সাপেক্ষ হইতেই হইবে। এক্ষেত্রে আমাদের বিনাযুক্তিতে অনুমান করিতে হয় যে,  $aH^+$ -এর মান  $[H^+]$  ও  $Cl^-$  আয়নের আয়কটিভিটির এক প্রকার গড় মান। সুতরাং  $pH$ -এর প্রকৃত সংজ্ঞা পরীক্ষাভিত্তিক মাত্র, নির্দোষ তত্ত্বীয়ভিত্তিক বলা চলে না। উপরের সমীকরণের তত্ত্বীয় বনিয়াদের এই ত্রুটি মনে রাখিয়া ও প্রাথমিক স্তরে  $aH^+ \simeq CH^+$  ধরা সুবিধাজনক বিধায় আমরা  $pH$  এবং সংজ্ঞা  $pH = -\log_{10} [H^+]$  ব্যবহার করিব ; উপরন্তু লক্ষণীয় যে  $[H^+]$  এবং  $CH^+$  এক ও অভিন্ন।

$H^+$  আয়নের ঘাত অথবা  $pH(H^+ \text{ Ion Exponent or } pH)$  : কোন দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বের ঋণাত্মক ঘাত অর্থাৎ উহার লগারিদম মানকে বিপরীত চিহ্নযুক্ত করিলে যে সংখ্যা পাওয়া যায় তাহাই দ্রবণটির  $pH$ । বীজগাণিতিক প্রকাশশরীতি অনুসারে বলা বাইতে পারে, কোন দ্রবণের  $H^+$  আয়নের গাঢ়ত্ব ( $CH^+$ ) হইলে

$$pH = \log_{10} (CH^+) \quad \dots \quad \dots \quad (19.6)$$

হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব দশ ভাগ হ্রাস পাইলে  $pH$  এক একক বৃদ্ধি পায়। সুতরাং যে দ্রবণের  $pH=4$  তাহা অপেক্ষা যে দ্রবণের  $pH=3$  তাহতে হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব দশ গুণ বেশী এবং অনুরূপভাবে  $pH=4$  ও  $pH=5$  দ্রবণদ্বয়ের মধ্যে প্রথমোক্ত দ্রবণটির  $CH^+$  শেষোক্ত দ্রবণ অপেক্ষা দশ গুণ অধিক। সহজেই বুঝা যায়, হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব দ্বিগুণিত করিলে  $pH$ -এর মান  $\log 2$ , অর্থাৎ 0.30 একক হ্রাস পাইবে। সুতরাং,  $N/1000$   $HCl$  দ্রবণের  $pH$  যদি 3 হয়, তাহা হইলে  $N/500$  দ্রবণের  $pH$  হইবে 2.70।

অ্যাসিড দ্রবণের  $pH$  ( $pH$  of Acid solutions) : উপরের সংজ্ঞা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, যে-কোন তীব্র অ্যাসিড যথা  $HCl$ -এর  $N/1000 = 10^{-3}N$  দ্রবণের  $pH$  হইবে 3,  $N/10,000$  ( $10^{-4}N$ ) দ্রবণের  $pH=4$  ইত্যাদি। যদি কোন দ্রবণের  $[H^+]=0.01(N)$  হয়, তাহা হইলে উহার  $pH=2$ ,  $[H^+]=10^{-7}(N)$  হইলে  $pH=7$  ইত্যাদি। অস্তিত্ব গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে  $pH$  গণনার পদ্ধতির জন্য “[ $H^+$ ]” হইতে

pH গণনা" অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য]। যুহ অ্যাসিডের ক্ষেত্রে অসম্পূর্ণ বিয়োজনের জন্য এই প্রকার গণনা সম্ভব নহে। সে ক্ষেত্রে  $K_a$  এর মান হইতে (সমী: 17-21) pH গণনা কিংবা পরীক্ষামূলকভাবে pH নির্ণয় করিতে হইবে।

**কার্যীয় দ্রবণের pH (pH of Alkaline Solutions) :** যে-কোন কার্যীয় দ্রবণের  $CH^+$  জানিতে পারিলে উহার pH-এর মান অবশ্যই গণনা করা সম্ভব। ইহার জন্য জলের আয়নীয় গুণফল সমীকরণ, অর্থাৎ  $K_w = CH^+ \times COH^-$  ব্যবহার করা প্রয়োজন হয়। উদাহরণস্বরূপ, N/1000 কটিক সোডা দ্রবণের  $COH^- = 10^{-3}$  গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার। কিন্তু,  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় যেহেতু  $CH^+ \times COH^- = K_w = 10^{-14}$ , অতএব এই দ্রবণটির ক্ষেত্রে আমরা পাই :  $CH^+ = K_w / COH^- = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$ । সুতরাং, এই দ্রবণের  $pH = 11$ ।

যে-কোন কার্যীয় দ্রবণের pH 7 অপেক্ষা বেশী এবং  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় pH-এর মান সাধারণত: 7 হইতে 14-এর মধ্যবর্তী; বিপরীতপক্ষে, যে-কোন অ্যাসিড দ্রবণের pH 7 অপেক্ষা কম এবং  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় উহার মান সাধারণত: 0 হইতে 7-এর মধ্যবর্তী।  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ জলের  $CH^+$ -এর মান  $10^{-7}$  গ্রাম-তুল্যাংক/লিটার; সুতরাং উহার  $pH = 7$ ।  $K_w$ -র মান যেহেতু তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল (৩৭৬ পৃষ্ঠা), অতএব pH-এর উল্লিখিত মানসমূহ তাপমাত্রার সহিত কিছুটা পরিবর্তিত হয়।

**pH-এর ব্যবহারিক মান :** নিম্নলিখিত তালিকাটি হইতে  $25^\circ C$  তাপমাত্রায় কোন দ্রবণের pH-এর মানের একটি আনুমানিক ধারণা অতি সহজেই পাওয়া হইতে পারে।

হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড দ্রবণ						কটিক সোডা দ্রবণ					
N	N	N	N	N	বিশুদ্ধ জল	N	N	N	N	N	
↓	10	100	1000	10,000	↓	10,000	1000	100	10	↓	
pH: 0	1	2	3	4	5 6 7	8 9 10	11	12	13	14	

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, যে দ্রবণের  $pH = 3$  তাহা অ্যাসিডবর্মী এবং উহার অ্যাসিডমাত্রা N/1000 HCl দ্রবণের সমান।  $pH = 11$  বলিলে এমন কার্যীয় দ্রবণ বুঝার বাহার কার্যীয় মাত্রা N/1000 NaOH দ্রবণের সমান। যে দ্রবণের  $pH = 2.3$  তাহার অ্যাসিড-মাত্রা শতাংশ-নর্মাল ও সহস্রাংশ-নর্মাল HCl দ্রবণের মধ্যবর্তী। যে-কোন জলীয় দ্রবণের pH যদিও সাধারণত: শূন্য হইতে 14-এর মধ্যবর্তী হইয়া থাকে ( $pH = 0$  হইতে  $pH = 14$ ), তথাপি 19.6 নং সমীকরণ

হইতে বুঝা যায় যে, অভ্যন্তর বেনী অ্যাসিড-মাত্রা বা ক্ষারীয় মাত্রার ক্ষেত্রে pH-এর মান যথাক্রমে শূন্য অপেক্ষা কম বা 14 অপেক্ষা বেশী হইতে পারে।

pH ও  $[H^+]$ -এর পরস্পর রূপান্তরের কন্মূল্য : pH-এর সংজ্ঞা হইতে নিম্নলিখিত কন্মূল্যগুলি পাওয়া যায় এবং ইহাদের সাহায্যে এইরূপ গণনা সহজে করা যায়।

(১)  $H^+$  হইতে pH গণনা

$$(১) \text{ যদি } [H^+] = A \times 10^{-x}, \therefore pH = x - \log A \quad \dots \quad (19.7)$$

$$,, [OH^-] = B \times 10^{-y} \therefore pOH = y - \log B \quad \dots \quad (19.8)$$

$$\text{এবং, } pH + pOH = 14 \quad (25^\circ C)$$

এই কন্মূল্য দ্বারা  $[H^+]$ -কে pH-এ পরিবর্তিত করা খুবই সহজ হয়। যথা, একটি N/2000 অ্যাসিড দ্রবণের ক্ষেত্রে  $[H^+] = 1/2000 = 0.5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4}$  সুতরাং, এর pH হইল :  $pH = 4 - \log 5 = 4 - 0.699 = 3.3$ । উল্লেখ্য যে, A-কে 1-এর অপেক্ষা বড় সংখ্যা হিসাবে প্রকাশ করিলে এই পদ্ধতিতে গণনার সুবিধা হয়।

(২) ইহার বিপরীতকরণও বেশ সুবিধাজনক :—

$$pH \text{ জানা থাকিলে, } [H^+] = A \times 10^{-x} \quad \dots \quad (19.9)$$

যেখানে  $x = pH$  এর পরের পূর্ণ-সংখ্যা, এবং  $A = \text{Antilog}(x - pH)$

$$\text{যথা যাক, } pH = 10.2, \text{ সুতরাং } x = 11; A = \text{Antilog}(11 - 10.2)$$

$$= \text{Antilog } 0.8 = 6.31; \text{ কাজেই } [H^+] = 6.31 \times 10^{-11}$$

উদাহরণ 1.  $25^\circ C$  তাপমাত্রার বিস্তৃত জল এবং N/1000, N/50 ও N/200 মাত্রার HCl ও NaOH দ্রবণের pH গণনা কর।

$$\text{বিস্তৃত জলে, } [H^+] = 10^{-7}(N); \quad pH = -\log_{10}[H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

$$N/1000 \text{ HCl দ্রবণে, } [H^+] = 10^{-3}(N); \quad pH = -\log_{10} 10^{-3} = 3$$

$$N/40 \text{ HCl দ্রবণে, } [H^+] = 2.5 \times 10^{-2}(N); \quad pH = 2 - \log 2.5 = 1.6$$

$$N/200 \text{ HCl দ্রবণে, } [H^+] = 5 \times 10^{-3}(N); \quad pH = 3 - \log 5 = 2.3$$

$$N/1000 \text{ NaOH দ্রবণে, } [OH^-] = 10^{-3}(N), pOH = 3 \therefore pH = 14 - 3 = 11$$

$$N/50 \text{ NaOH দ্রবণে, } [OH^-] = 0.02(N) = 2 \times 10^{-2}; \therefore pOH = 2 - \log 2 = 1.7;$$

$$\therefore pH = 14 - 1.7 = 12.3$$

লক্ষণীয় যে ক্ষারীয় দ্রবণের pH গণনার এই পদ্ধতি খুব সুবিধাজনক।

উদাহরণ 2. তিনটি বিভিন্ন দ্রবণের pH যথাক্রমে 3.4, 2.1, এবং 10। উহাদের  $[H^+]$ -এর মান গণনা কর।

$$\text{যেহেতু, } pH = -\log_{10}[H^+] \therefore [H^+] = 10^{-pH} \quad \dots \quad (19.10)$$

pH-এর সংজ্ঞা হইতে প্রাপ্ত এই সমীকরণ দ্বারা  $[H^+]$  গণনা করা গলে, কিন্তু গণনার পক্ষে সুবিধাজনক পদ্ধতির (সমী: 19.9) প্রয়োগ দীর্ঘ দেখান হইল :—

সমীকরণ(19.9) অনুসারে,  $[H^+] = A \times 10^{-x}$ ,

$[A = \text{Antilog.}(x - pH)]$ ,  $x = pH$ -এর পরবর্তী নিকটতম পূর্ণ সংখ্যা]

এই সম্পর্কবলী ব্যবহার দুই সুবিধাজনক, যথা :—

$$\therefore pH = 3.4 \therefore [H^+] = \text{Antilog.}(4 - 3.4) \times 10^{-4} = 3.98 \times 10^{-4}(N)$$

$$pH = 2.1 \therefore [H^+] = \text{Antilog.}(3 - 2.1) \times 10^{-3} = 7.94 \times 10^{-3}(N)$$

$$pH = 10 \therefore [H^+] = \text{Anti log.}(11 - 10) \times 10^{-11} = 10^{-10}(N)$$

$pH$ -এর সংজ্ঞা হইতেও (সমী: 19.10) অবশ্য এই একই উত্তর পাওয়া যায়।

অ্যাসিড ও ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমন ক্রিয়ার বিভিন্ন পর্যায়ে  $pH$  গণনা : মোটামুটিভাবে 10% হইতে 90% প্রশমনের ক্ষেত্রে জ্বগণে  $pH$ -এব মান নিম্নলিখিত সমীকরণ হইতে যথেষ্ট সঠিকভাবে গণনা করা যাইতে পারে ; এই সমীকরণটি হেন্ডারসন সমীকরণ (Henderson Equation) নামে পরিচিত এবং উহা অসুগোচর লঘুতা সূত্রের (৩৭৩ পৃষ্ঠার 17.1 নং সমীকরণ) লগারিদম লইলে পাওয়া যায়।

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{অ্যাসিড}]} \quad \dots \quad (19.11)$$

এই সমীকরণটির গুরুত্ব অপবিসীম এবং ইহাৰ সাহায্যে বাঁকাব জ্বগণে  $pH$  গণনা করা হয়। প্রশমন-বিন্দুতে জ্বগণ কেবলমাত্র উৎপন্ন নিম্নডিং লবণটি থাকে ; সুতরাং প্রশমন-বিন্দুতে জ্বগণের  $[H^+]$  ও  $pH$  এবং মূল লবণের আয়ন-বিভেদন ঘটিত সমীকরণের সাহায্যে (৩৮০-৩৮৪ পৃষ্ঠা) সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

উদাহরণ 3. 10 মি. মি. 0.1 (N) অ্যাসেটিক অ্যাসিড জ্বগণে 3 মি. মি. দশমাংশ-নর্মাণ কলিক সোডা জ্বগণ যুক্ত কবিলে উৎপন্ন জ্বগণে  $pH$  কত হইবে ? N/100 অ্যামোনিয়া জ্বগণ পড়কবা 60 ভাগ প্রশমিত কবিলে উহাৰ  $pH$  কত হইবে ? (৪২৩ পৃষ্ঠার প্রদত্ত তথ্যাদি ব্যবহার কব)।

$$(i) pH = pK_a (\text{অ্যাসেটিক অ্যাসিড}) + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{অ্যাসিড}]}$$

$$= 4.76 + \log(3/7) = 4.24$$

$$(ii) pH = pK_a (\text{অ্যামোনিয়াৰ আয়ন}) + \log(40/60)$$

$$= [-\log K_w (\text{কল}) + \log K_b (\text{অ্যামোনিয়া})] + \log (2/3) (\text{সমী: 19.2})$$

$$= [14.0 - 4.74] + 0.30 - 0.48 = 9.08$$

লক্ষ্য করিতে হইবে যে,  $pH$  এবং গণনাকৃত মান জ্বগণের আয়তনের উপর নির্ভর করে না। বাস্তব কলাকল অবস্থ হইা অপেক্ষা কিছুটা ভিন্ন, এবং ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে হেন্ডারসন সমীকরণটি বাস্তবক্ষেত্রে কেবল মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে মাত্র।

$pH$ -এর পরীক্ষামূলক নির্ধারণ পদ্ধতি :  $pH$  নির্ণয়ের সাধারণ পদ্ধতি সমূহকে দুইটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে :—

(1) তড়িৎচালক বল পদ্ধতি : (i) হাইড্রোজেন ডিভিংথার, (ii) ক্যাড ডিভিং-থার, (iii) কুইন্স-হাইড্রোজেন ডিভিংথার, ইত্যাদি ব্যবহার-ভিত্তিক পদ্ধতি।

(2) অ্যাসিড-ক্ষার 'সূচক'-ব্যবহার-ভিত্তিক পদ্ধতি।

হাইড্রোজেন ডিভিংথার ব্যবহার করিয়া তড়িৎচালক বল পদ্ধতির সাহায্যে

সর্বাধিক সঠিক ও নির্ভরযোগ্য ফলাফল পাওয়া যায়। কাচ তড়িৎঘার, কুইন-হাইড্রোন তড়িৎঘার, ইত্যাদি অত্যন্ত অনেক তড়িৎঘারও এই উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে এবং ইহাদের মধ্যে কাচ তড়িৎঘারের ব্যবহার সর্বাধিক সুবিধাজনক বলিয়া ইহাই সর্বাধিক প্রচলিত। “সূচক” পদ্ধতির পরীক্ষাগত সুবিধা অবশ্য সবচেয়ে বেশী এবং ইহাতে সবচেয়ে কম দামী যন্ত্রপাতি আবশ্যক হয়।

হাইড্রোজেন তড়িৎঘার দ্বারা  $pH$  নির্ধারণ পদ্ধতি : যে দ্রবণের  $pH$  নির্ণয় করিতে হইবে তাহাকে (x) কোন উপযুক্ত পাত্রে সইয়া উহাতে প্লাটিনামের আন্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম তড়িৎঘার (অর্থাৎ, তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতিতে প্রাপ্ত প্লাটিনাম রাস্যকের আন্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাত) নিমজ্জিত করা হয় (Fig. 100)। দ্রবণের মধ্যে তড়িৎঘারের গাত্র বাহিয়া আর্দ্র হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করা হয়। প্লাটিনাম রাস্যক হাইড্রোজেন অবশোষণ করিয়া হাইড্রোজেন গ্যাস ও দ্রবণস্থিত হাইড্রোজেন আয়নের পারস্পরিক সাম্যাবস্থাকে ত্বরান্বিত করে এবং ইহার ফলে তড়িৎঘারটি বস্তুতঃপক্ষে হাইড্রোজেন তড়িৎঘারের দ্বায় আচরণ করে। একটি আদর্শ ক্যালোমেল তড়িৎঘারকে অপর অর্ধকোষ হিসাবে ব্যবহার করা হয় এবং অর্ধকোষ দুইটিকে পটাশিয়াম ক্লোরাইড সম্পৃক্ত দ্রবণের মাধ্যমে পরস্পরের সহিত যুক্ত করা হয় ;

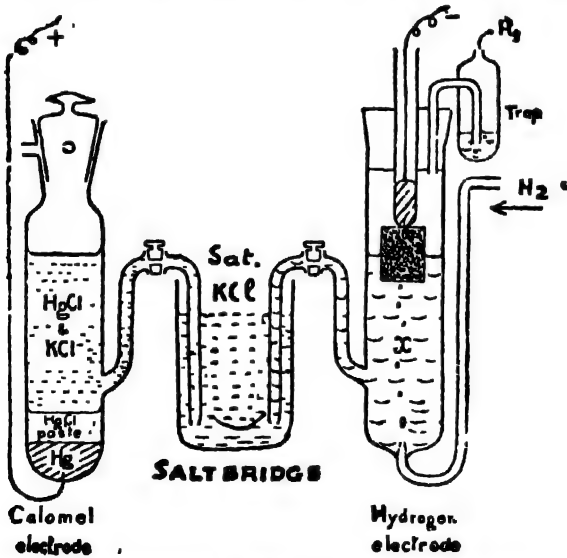


Fig. 100—হাইড্রোজেন তড়িৎঘারের সাহায্যে  $pH$  নির্ধারণ।

ইহাতে তরলঘটিত সন্ধি-বিভব জনিত ত্রুটির কোনরূপ অবকাশ থাকে না। সাম্যাবস্থা উপনীত হওয়ার পর কোষের মোট তড়িৎচালক বল  $E$  পোটেন্সিওমিটার দ্বারা



পরিমাপ করিয়া উহার মান নিম্নলিখিত সমীকরণে (পৃষ্ঠা ৪১৬, 18.22 নং সমীকরণ) বসাইলে দ্রবণের  $pH$ -এর মান পাওয়া যায়।

$$pH = \frac{E - E(\text{ক্যালোমেল})}{0.059} = \frac{E - 0.281}{0.059} \quad (25^\circ\text{C তাপমাত্রায়}) \quad \dots (19.12)$$

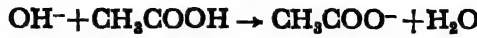
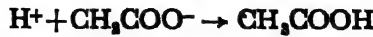
$pH$  নির্ণয়ের সূচক পদ্ধতি : এই পদ্ধতিতে পরীক্ষণীয় দ্রবণে এমন কোন উপযুক্ত সূচক যুক্ত করা হয় যাহাতে দ্রবণটির  $pH$  ঐ সূচকটির বর্ণ পরিবর্তন বিস্তারের মধ্যে থাকে। অনুরূপ অবস্থায় জ্ঞাত  $pH$  বিশিষ্ট কয়েকটি বাফার দ্রবণের ক্ষেত্রে যে বর্ণ উৎপন্ন হয় তাহার সহিত ঐ দ্রবণের বর্ণের পারস্পরিক তুলনা করিলে উহার  $pH$  জানা যাইতে পারে। বিকল্পভাবে সূচকটির  $pK$ -র মান জানা থাকিলে হেন্ডারসন সমীকরণ (19.11 নং সমীকরণ) ব্যবহার করা যাইতে পারে। দ্রুত পরিমাপের উদ্দেশ্যে একাধিক সূচকের মিশ্রণে উৎপন্ন এমন সার্বজনীন সূচক (Universal Indicator) ব্যবহার করা যাইতে পারে যাহা সমগ্র  $pH$  বিস্তার, অর্থাৎ প্রায় 0 হইতে 14  $pH$ -এর ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

$pH$  পরিমাপের প্রমাণ দ্রবণসমূহ : বাফার দ্রবণ : (Standards in  $pH$  Measurement : Buffer Solutions)  $pH$  পরিমাপ, তুলনা ও প্রস্তুতির জন্য জ্ঞাত  $pH$  বিশিষ্ট দ্রবণ অবশ্যই প্রয়োজন হয়। প্রমাণ মাত্রার অ্যাসিড বা ক্ষার দ্রবণকে প্রয়োজনানুযায়ী লঘু করিয়া যদি এইকপ দ্রবণ প্রস্তুত করা হয় তাহা হইলে দেখা যায় যে পাত্র অথবা বায়ু হইতে অবিস্তৃদ্ধি গ্রহণের ফলে এইরূপ দ্রবণের  $pH$ -এর মান ধীরে ধীরে পরিবর্তিত হইতে থাকে এবং উহা কখনই কোন নির্দিষ্ট মানে স্থির অপরিবর্তিত থাকে না। সুতরাং এমন দ্রবণ প্রস্তুত করিতে হইবে যাহার  $pH$ -এর মান শুধু সঠিকভাবে জানিলেই চলিবে না, উপরন্তু উহার অতিরিক্ত অ্যাসিড বা ক্ষার প্রশমনের অন্ততঃ কিছু পরিমাণ এমন লীন ক্ষমতা থাকা প্রয়োজন যাহাতে  $pH$ -এর মান স্থির অপরিবর্তিত থাকে।

জ্ঞাত  $pH$  বিশিষ্ট যে দ্রবণের অ্যাসিড ও ক্ষার প্রশমনের কিছু লীন ক্ষমতা থাকার দরুন  $pH$ -এর মান সর্বদা স্থির অপরিবর্তিত থাকে, তাহাকে বাফার দ্রবণ বলা হয়। রসায়নাগারে বিভিন্ন উদ্দেশ্যে বাফার দ্রবণ প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয়।

বাফার ক্রিয়ার কারণ : বাফার দ্রবণ সাধারণতঃ কোন মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার এবং উহার লবণের সমবায়ে উৎপন্ন হয়, যথা অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ, অ্যামোনিয়া ও অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ, ইত্যাদি। বাফার ক্রিয়ার কারণ অতি সহজেই বুঝা যাইতে পারে : যথা, অ্যাসিটেট-অ্যাসেটিক

অ্যাসিড বাক্ষার নিম্নলিখিত দুইটি সমীকরণ অনুযায়ী যথাক্রমে অ্যাসিড ( $H^+$  আয়ন) ও ক্ষারকে ( $OH^-$  আয়ন) প্রশমিত করে :—



এইরূপ দ্রবণের  $pH$  স্থির অপরিবর্তিত থাকিবার প্রবণতার ইহাই মূল কারণ।

101 নং চিত্রটি লক্ষ্য করিলে বাক্ষার প্রক্রিয়ার মূল কারণ আরও সহজে বুঝা যাইতে পারে। এই চিত্র হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রশমন-ক্রিয়ার প্রাথমিক ও অন্তিম পর্যায় ব্যতীত অস্বাভাবিক ক্রমে  $pH$ -প্রশমন রেখাটির প্রকৃতি মোটামুটিভাবে সামন্তলিক। ইহার অর্থ, এই অবস্থার দ্রবণে স্বল্প পরিমাণ অ্যাসিড বা ক্ষার যুক্ত করিলেও দ্রবণের  $pH$ -এর উপর উহার বিশেষ কোনরূপ প্রভাব পড়ে না, অর্থাৎ এইরূপ দ্রবণ বাক্ষার হিসাবে কার্য করিতে সক্ষম।

**রক্তের বাক্ষার প্রকৃতি (Blood as a Buffer Solution) :** রক্তের  $pH$  মোটামুটিভাবে 7.35 এবং এই মান সর্বদাই স্থির অপরিবর্তিত থাকে। সুতরাং রক্ত অতি স্বল্প মাত্রায় ক্ষারীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং যে সকল ঔষধ ইন্জেকশন দ্বারা দেহাভ্যন্তরে প্রবেশ করানো প্রয়োজন তাহা এমনভাবে প্রস্তুত করা হয় বাহ্যতে উহার ফলে রক্তের  $pH$ -এর কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটে। রক্তে বাইকার্বোনেট-কার্বনিক অ্যাসিড বাক্ষারের উপস্থিতি উহার বাক্ষার প্রকৃতির মূল কারণ। যে-কোন অ্যাসিড নিম্নলিখিত বিক্রিয়া অনুযায়ী প্রশমিত হইয়া থাকে :  $H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3$  এবং উৎপন্ন কার্বনিক অ্যাসিড জল ও কার্বনডাইঅক্সাইডে বিয়োজিত হয়।  $CO_2$  ফুসফুসের মাধ্যমে প্রঃশ্বাসের সহিত নির্গত হয়, কারণ  $pH$  হ্রাস পাইলে শ্বাস-প্রশ্বাস কেন্দ্র উত্তেজিত হইয়া নিঃশ্বাস-প্রঃশ্বাসের গভীরতা বৃদ্ধি পায়। বিপরীতভাবে,  $OH^-$  আয়নের প্রভাব ' $H_2CO_3 + OH^- = HCO_3^- + H_2O$ ' বিক্রিয়া দ্বারা প্রশমিত হয়। অ্যাসিডের প্রভাব প্রশমনে কিডনীরও একটি কার্যকরী ভূমিকা আছে ; মূত্রের  $pH$  4.8 হইতে 7 পর্যন্ত পরিবর্তনশীল। শুধু রক্তই নহে, দেহাভ্যন্তরস্থিত যে-কোন তরলেরই নিজস্ব কোন সুনির্দিষ্ট  $pH$  বিস্তার থাকে, যথা প্যানক্রিয়াসের রস ও দেহনির্গত মল ক্ষারীয় এবং পাকস্থলীর রস অতি তীব্র অ্যাসিডধর্মী ( $pH$  1.4 হইতে 2.0)।

**$pH$ -এর গুরুত্ব ও উপযোগিতা :** প্রোটন স্থানান্তরঘটিত যে কোন বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা ও গতিবেগ নির্ণয়ে  $pH$ -এর ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় যে, যে-কোন মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন-মাত্রা দ্রবণের  $pH$ -এর উপর নির্ভরশীল, এবং দ্রবণ মাধ্যমে বহু বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সম্ভাব্যতা দ্রবণের

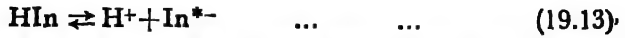
অ্যাসিড-মাত্রা বা ক্ষার-মাত্রার উপরে নির্ভর করে। বিভিন্ন শিল্প-প্রক্রিয়াতেও  $pH$ -এর অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে। বিভিন্ন ঔষধ প্রস্তুতিতে, সন্ধান বা পচন-ক্রিয়াক্স (fermentation), পাউরুটি ও লজ্জেল জাতীয় খিটখিট প্রস্তুতিতে, ফেনাভাসন পদ্ধতিতে (froth-floatation), বর্ণাকলয়ের কালি প্রস্তুতি, ইত্যাদি বিভিন্ন প্রক্রিয়ায়  $pH$ -এর প্রয়োজনীয় মান রক্ষা করা অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। জীববিদ্যাতেও  $pH$ -এর গুরুত্ব অনস্বীকার্য, কারণ আভ্যন্তরীণ বাফার ক্রিয়ার ফলে অধিকাংশ প্রাণীর দেহের বিভিন্ন অংশের  $pH$ -এর সর্বদা কোন সুনির্দিষ্ট মান বজায় থাকে; যথা, মানবদেহের রক্তের  $pH$  মোটামুটিভাবে 7.4 এবং যে-সকল ঔষধ ইঞ্জেকসন দ্বারা দেহে প্রবেশ করানো হয় তাহা এই  $pH$ -এর সহিত সঙ্গতি বজায় রাখিয়া প্রস্তুত করা হয়।

### অ্যাসিড-ক্ষার-সূচক (Acid-Base Indicators)

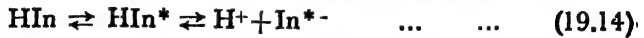
**সূচক (Indicators) :** যে সকল পদার্থ নিজের বর্ণ পরিবর্তন দ্বারা রাসায়নিক সিস্টেমের কোন বিশেষ ভৌত-রাসায়নিক অবস্থা নির্দেশ করিতে পারে, তাহাদের সূচক বলা হয়; যথা অ্যাসিড-ক্ষার সূচক, জারণ-বিজারণ সূচক (যেমন, ডাইক্রোমেট দ্বারা ফেরাস আয়নের জারণ কালে ডাইফিনাইল এমিন গাঢ় নীল বর্ণ উৎপাদন দ্বারা বিক্রিয়ার সমাপন-বিন্দু নির্দেশ করে), অবশোষণ-সূচক (যেমন, লাল বর্ণের ইরোসিনের উপস্থিতিতে  $AgNO_3$  দ্বারা ক্লোরাইড আয়নের টাইট্রেশনের সমাপনবিন্দুতে সিলভার ক্লোরাইডের সাদা অধঃক্ষেপ লাল বর্ণ ধারণ করে), অক্সোডিনের সূচক হিসাবে স্টার্চের ব্যবহার, তেজস্ক্রিয় সূচক, জটিল যৌগ গঠন-ভিত্তিক টাইট্রেশনে ব্যবহৃত ধাতু-রঙীন সূচক (Metallochromic indicators), ইত্যাদি। নিম্নে অবশ্য কেবলমাত্র প্রশমন সূচক (অর্থাৎ, অ্যাসিড-ক্ষার-সূচক) সম্বন্ধে আলোচনা করা হইতেছে।

**সূচক তত্ত্ব :** (i) সূচকের রাসায়নিক প্রকৃতি (Theory of Indicators, Chemical Nature) : ভৌত রাসায়নিক বিচারে যে-কোন সূচক পদার্থকেই অতি মৃদু লব্ধ অ্যাসিডরূপে গণ্য করা যাইতে পারে; উহা হাইড্রোজেন আয়ন ও কোন অ্যানায়নে নিম্নলিখিতরূপে বিয়োজিত হয় :  $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ । সকল সূচক পদার্থের সর্বপ্রধান ও সাধারণ বৈশিষ্ট্য এই যে, অবিয়োজিত অ্যাসিড  $HIn$  এর বর্ণ  $In^-$  অ্যানায়নটির বর্ণ অপেক্ষা ভিন্ন। সুতরাং, অ্যাসিড ক্ষার সূচক যাত্রাই এমন কোন মৃদু অ্যাসিড বাহার পরিপূরক ক্ষারের (অর্থাৎ, অ্যানায়নের) বর্ণ মূল অ্যাসিডটির বর্ণ অপেক্ষা ভিন্ন।

(ii) বর্ণ পরিবর্তনের মূল কারণ (Mechanism of Colour Change) : অ্যানায়নের বর্ণ যে  $\text{HIn}$  অপেক্ষা ভিন্ন তাহা বুঝাইবার উদ্দেশ্যে উহাকে  $\text{In}^{*-}$  রূপে লিখিলে সূচকের বিরোজন প্রক্রিয়া নিম্নলিখিত ভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



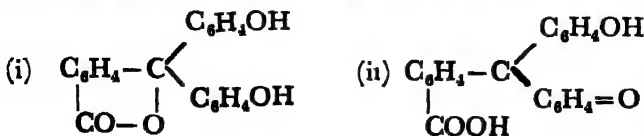
প্রকৃত অবস্থা অবস্থা ইহা অপেক্ষা অনেক বেশী জটিল। প্রথমে সূচক অ্যাসিড  $\text{HIn}$ -এর পরাবর্ত্য ভিন্নাবয়বী (tautomeric) রূপান্তর ঘটনা ভিন্ন বর্ণের একটি পদার্থ উৎপন্ন হয় এবং উহা অতঃপর আয়নায়িত হইয়া  $\text{In}^{*-}$  অ্যানায়ন উৎপন্ন করে। প্রকৃত সাম্যাবস্থা অতএব এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



কিন্তু কোন পদার্থকে সূচক হিসাবে যথেষ্ট কার্যকরী হইতে হইলে  $\text{HIn}^{*-}$ -এর গাঢ় সাধারণতঃ অতি নগণ্য হইতে হইবে ; সুতরাং আমাদের বিচার্য বিষয়ের ক্ষেত্রে 19.13 নং সরল বিরোজন সমীকরণটি এবং ফলতঃ 19.11 নং সমীকরণটিই (হেণ্ডারসন সমীকরণ) যথেষ্ট।

কোন সূচক দ্রবণে কয়েক ফোঁটা অ্যাসিড যুক্ত করিলে অ্যাসিডের নিজস্ব বিরোজনে উৎপন্ন  $\text{H}^+$  আয়নের অধিক গাঢ়ত্বের দরুন সূচক অ্যাসিডটির উল্লিখিত রূপ বিরোজনের মাত্রা যথেষ্ট হ্রাস পায়। সুতরাং, দ্রবণে অবিরোজিত  $\text{HIn}$  অণুর আধিক্য ঘটিবে এবং উহার নিজস্ব বর্ণকেই দ্রবণের ‘অ্যাসিড বর্ণ’, রূপে গণ্য করা যাইতে পারে। সূচক দ্রবণে মজ পরিমাণ  $\text{NaOH}$  দ্রবণ যুক্ত করিলে সূচক অ্যাসিডটির সোডিয়াম লবণ উৎপন্ন হইবে যাহা প্রায় পূরাপূরিভাবে আয়নায়িত হইয়া দ্রবণে  $\text{In}^{*-}$  আয়নের আধিক্য ঘটাইবে এবং ইহার বর্ণই সূচকটির ক্ষারীয় বর্ণ। দ্রবণে  $\text{HIn}$  অণু ও  $\text{In}^{*-}$  আয়নের গাঢ় সমান হইলে দ্রবণটি সূচকটির ‘প্রশম বর্ণ’ প্রাপ্ত হইবে।

(iii) সূচকের দুইটি বিভিন্ন রূপের সাংগঠনিক সম্পর্ক (Structural Relationship between the two Forms) : অবিরোজিত অণু ও অ্যানায়নের বর্ণের পার্থক্যের মূল কারণ হইল  $\text{HIn}$  অণুর পরাবর্ত্য ভিন্নাবয়বী রূপান্তরের ফলে ভিন্ন বর্ণ-বিশিষ্ট এক নূতন ধরণের অণুর উদ্ভব ; ইহাকে কুইনোনয়েড রূপ বলি হয় এবং ইহা প্রায় পূরাপূরিভাবে আয়নায়িত হইয়া দ্রবণে  $\text{In}^{*-}$ -আয়নের উৎপত্তি ঘটায়। উপাধরণরূপ, ফিনলপ্-থ্যালিনের সাম্যরূপ বেঞ্জিনয়েড শরু (বর্ণহীন, i) ও কুইনোনয়েড রূপ (পিংক, গোলাপী বর্ণ, ii) নিয়ে দেখানো হইল :



(iv) সূচকের বৈশিষ্ট্য : কোন পদার্থের বর্ণ হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বের সহিত পরিবর্তিত হইলেই উহাকে সূচক হিসাবে ব্যবহার করা চলে না। কোন পদার্থকে সূচক হিসাবে ব্যবহার করিবার প্রধান প্রধান শর্ত নিম্নরূপ :

(ক) সূচকের বর্ণ সহসা পরিবর্তিত হইতে হইবে, অর্থাৎ হাইড্রোজেন আয়নের যে গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে সূচকের বর্ণ পরিবর্তিত হয় তাহার বিস্তার স্বল্প হওয়া উচিত।

(খ) সূচকের বর্ণ স্থায়ী ও যথেষ্ট উজ্জ্বল হইতে হইবে এবং বর্ণ পরিবর্তনটি বিপরীত ধরনের দুইটি বর্ণের মধ্যে ঘটা প্রয়োজন।

(গ) কোন সূচক যে বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হইতেছে সেই বিক্রিয়ার সমাপন-বিন্দুতে সূচকটির বর্ণ পরিবর্তিত হইতে হইবে।

বহু বিভিন্ন সূচক অদ্যাবধি আবিষ্কৃত হইয়াছে, কিন্তু তন্মধ্যে মাত্র কয়েকটি ক্ষেত্রে উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি যথাযথরূপে থাকার এইগুলির ব্যবহাবই রসায়নগারে সমধিক প্রচলিত।

(v) সূচকের সাম্যাবস্থা (Indicator Equilibrium) : সকল সূচকই যেহেতু যুগ্ম তড়িৎবিরোধ পদার্থ, অতএব উহাদের ক্ষেত্রে অসংরুদ্ধ লঘুতা সূত্রটি অবশ্যই প্রযোজ্য। সুতরাং সূচকের সাম্যাবস্থা নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\frac{[H^+][In^{*-}]}{[HIn]} = K_{in} ; \text{ অর্থাৎ, } [H^+] = K_{in} \frac{[HIn]}{[In^{*-}]}$$

$K_{in}$  ধ্রুবকটিকে সূচকটির বিরোজন ধ্রুবক বলা হয়। যেহেতু সূচকের অ্যাসিড বর্ণ ও ক্ষারীয় বর্ণের জন্ম যথাক্রমে  $HIn$  ও  $In^{*-}$  দানী, অতএব সূচকের প্রশম বর্ণের ক্ষেত্রে  $[HIn] = [In^{*-}]$  হইতে হইবে।

$$\therefore \text{ প্রশম বর্ণের ক্ষেত্রে : } [H^+] = K_{in}, \text{ অর্থাৎ, } pH = pK_{in} \dots (19.15)$$

যেহেতু বিভিন্ন সূচকের সূচক-ধ্রুবক  $K_{in}$  এর মান বিভিন্ন, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, কোন নির্দিষ্ট সূচকের প্রশম বর্ণের  $pH$  সর্বদা সুনির্দিষ্ট এবং বিভিন্ন সূচকের ক্ষেত্রে উহার মান বিভিন্ন। নিম্নলিখিত পরীক্ষা দুইটি হইতে বিষয়টি সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

প্রথম পরীক্ষা : মোটামুটিভাবে লসমান-নর্মাল মাত্রার একটি সোডিয়াম কার্বনেট দ্রবণ, কয়েক কঁোটা ফেনলপ্‌থ্যালিন যুক্ত করিয়া অতঃপর লঘু  $HCl$  দ্রবণ কঁোটা কঁোটা করিয়া যুক্ত করা হইল যতক্ষণ না ফেনলপ্‌থ্যালিনের গোলাপী বর্ণ অন্তর্হিত হয়। ফেনলপ্‌থ্যালিনের আপেক্ষিকে এই দ্রবণটি পটভঃই অ্যাসিড-ধর্মী, কিন্তু উহাতে এই অবস্থার কয়েক কঁোটা মিথাইল অরেঞ্জ সূচক যুক্ত করিলে উহা হলুদ বর্ণ ধারণ করে, অর্থাৎ মিথাইল অরেঞ্জের আপেক্ষিকে দ্রবণটি ক্ষারীয়।

দ্বিতীয় পরীক্ষা: মিথাইল অরেঞ্জ দ্রবণে কয়েক কের্টা অতি লঘু HCl দ্রবণ যুক্ত করিলে দ্রবণটি হালকা লাল বর্ণ ( অ্যাসিড বর্ণ ) প্রাপ্ত হয়। সঙ্গপ্রস্তুত পাতিত জল দ্বারা দ্রবণটিকে লঘু করিলে দ্রবণটির বর্ণ ধীরে ধীরে লাল হইতে হলুদে ( ক্ষারীয় বর্ণ ) পরিবর্তিত হয়।

(vi) সূচকের pH সংবেদনশীলতার বিস্তার-সীমা ( Sensitivity Range of Indicators ) : সূচকের বর্ণ সঠিকভাবে উহার প্রথম বর্ণের pH-এ পরিবর্তিত হয় না, প্রকৃতপক্ষে এই pH-এর নিকটবর্তী কোন সুনির্দিষ্ট pH বিস্তারের মধ্যে বর্ণ পরিবর্তন ঘটে। যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, মোটামুটিভাবে  $[HIn] : [In^{*-}] = 10 : 1$  হইতে  $1 : 10$ -এর মধ্যে সূচকের বর্ণ পরিবর্তন ঘটে, তাহা হইলে 19.10 নং সমীকরণে এই মাত্রাসমূহ বসাইলে দেখা যায়, সূচকের বর্ণ পরিবর্তনের pH বিস্তার-সীমা  $pK_{in} - 1$  হইতে  $pK_{in} + 1$  পর্যন্ত প্রসারিত, অর্থাৎ  $pK_{in}$ -এর উভয়পার্শ্বে এক একক করিয়া মোট দুই pH একক। লক্ষ্য করা যাইতে পাবে যে, ফেনলপ্‌থ্যালিনের প্রথম বর্ণ ক্ষারীয় মাধ্যমে ( $pH = 8.6$ ) দেখা যায়, কিন্তু লিটমাস ও মিথাইল অরেঞ্জের ক্ষেত্রে যথাক্রমে প্রথম দ্রবণে ( $pH = 7$ ) ও অ্যাসিড দ্রবণে ( $pH = 3.7$ ) এক্রপ ঘটয়া থাকে। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন, ফেনলপ্‌থ্যালিন এক-বর্ণ-বিশিষ্ট সূচক হওয়ার ফলে উহার ক্ষেত্রে 19.11 নং সমীকরণটি সঠিকভাবে প্রযোজ্য হয় না এবং উহার  $pK_{in}$ -এর 1 pH একক পূর্বেই, অর্থাৎ মোটামুটিভাবে 8.6 pH-এই দ্রবণটি ক্রমে গোলাপী বর্ণ ধারণ করিতে আরম্ভ করে।

সূচক	অ্যাসিড বর্ণ-ক্ষারীয় বর্ণ	$pK_{in}$ (প্রথম বর্ণের pH)
মিথাইল অরেঞ্জ	লাল—কমলা হলুদ	3.7
মিথাইল বেড	লাল—হলুদ	5.1
লিটমাস	লাল—নীল	7.0
বাইমলপ্‌থ্যালিন	বর্ণহীন—নীল	9.2
ফেনলপ্‌থ্যালিন	বর্ণহীন—গোলাপী	9.6(8.6)

টাইট্রেশনে সূচক ব্যবহারের উপযোগিতা : কোন টাইট্রেশনে কোন সূচক ব্যবহার করা উচিত, pH-টাইট্রেশন রেখা ( 101 নং চিত্র ) লক্ষ্য করিলে ইহা স্পষ্টভাবে বুঝা যায়। তীক্ষ্ণ অথবা মৃদু ক্ষারের টাইট্রেশনকালে pH-এর পরিবর্তন 101 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে ( তত্ত্বীয় গণনার অথ ৪৩৬ পৃষ্ঠায় 19.11 নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য )। এই চিত্রের সর্বাধিক লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য এই যে, তুল্যাংক-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থায় pH-এর মান সহসা অতিমাত্রায় পরিবর্তিত হয়। সুতরাং, যে সূচকের প্রথম বর্ণের pH এই বিস্তারের অন্তর্ভুক্ত কেবল তাহাই এই টাইট্রেশনে ব্যবহার করা যাইতে পারে।

তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক টাইট্রেশনে বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন সূচকই ব্যবহার করা যাইতে পারে, কারণ এই ক্ষেত্রে যে বিস্তারের মধ্যে  $pH$  সহস্র

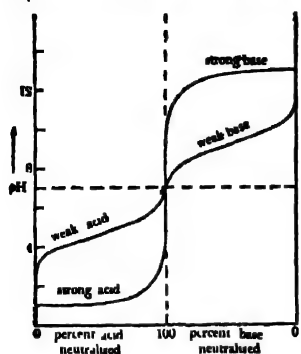


Fig 101—অ্যাসিড-ক্ষার টাইট্রেশনে  $pH$ -এর পরিবর্তন

যথা ফেনলপ্‌থ্যালিন ( $pK_{in} = 8.6$ )। অনুরূপভাবে, কোন মৃদু ক্ষারকে তীব্র অ্যাসিড দ্বারা টাইট্রেশন করিতে হইলে এমন সূচক ব্যবহার করা প্রয়োজন যাহার  $pK_{in}$  (অর্থাৎ, প্রশম বর্ণের  $pH$ ) 7 অপেক্ষা কম : যথা অ্যামোনিয়া ও হাইড্রো-ক্লোরিক অ্যাসিডের পারস্পরিক টাইট্রেশনে সাধারণতঃ মিথাইল রেড্‌ (methyl red) ব্যবহার করা হয়, কারণ এই ক্ষেত্রে টাইট্রেশনের সমাপন-বিন্দুতে দ্রবণের  $pH$  যে বিস্তারের মধ্যে সহস্র পরিবর্তিত হয় মিথাইল রেড্‌-এর  $pK_{in}$  তাহার অন্তর্গত ( $pH=5$ )। মৃদু ক্ষার দ্বারা মৃদু অ্যাসিডের টাইট্রেশনে কোন সূচকই উপযুক্ত নহে, কারণ এই ক্ষেত্রে দ্রবণের  $pH$  বাক্যের দ্রবণের হ্রাস অতি ধীরে ধীরে পরিবর্তিত হয়।

টাইট্রেশন	উপযোগী সূচক	বর্ণ পরিবর্তনের বিস্তার
তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার	যে-কোন সূচক	$pH=4$ হইতে 9
তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষার	মিথাইল অবেঞ্জ $pH=3.7$	অ্যাসিড অবস্থায়
মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার	ফেনলপ্‌থ্যালিন $pH=8.6$	ক্ষারীয় অবস্থায়
মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষার	কোন সূচকই উপযোগী নহে	$pH$ -এর অতি মৃদু পরিবর্তন

**টাইট্রেশন রেখার বক্রতার ব্যাখ্যা (Explanations of the Inflexion in the Titration Curve) :** ধরা যাক, 10 সি. সি.  $N/10$  অ্যাসিডে ক্রমান্বয়ে 0.1 সি. সি. করিয়া  $N/10$  ক্ষার যুক্ত করা হইতেছে। প্রতিবার ক্ষার সংযোগের ফলে শতকরা যত ভাগ অ্যাসিড প্রশমিত হইবে দ্রবণের  $pH$  পরিবর্তনের মান অবশ্যই তাহার উপর নির্ভর করিবে। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, প্রথমবার ক্ষার সংযোগের ফলে 0.1 সি. সি. ক্ষার শতকরা মাত্র 1 ভাগ অ্যাসিডকে প্রশমিত

করিবে, কিন্তু তুল্যাংক-বিন্দুর নিকটবর্তী অবস্থান—যদি থাক, 99% প্রশমনের পর—এ 0.1 সি. সি. ক্ষারই দ্রবণের মুক্ত অ্যাসিডকে 100% প্রশমিত করিবে। সুতরাং, কোন নির্দিষ্ট আয়তন ক্ষার সংযোগের ফলে দ্রবণের অ্যাসিড-মাত্রার শতকরা পরিবর্তনের মান তুল্যাংক-বিন্দুতে সর্বাধিক।  $\Delta E$  (সুতরাং pH-পরিবর্তন) অ্যাসিডের গাঢ়ত্বের শতকরা মান পরিবর্তনের উপর মোটামুটি সরলরৈখিক ভাবে সম্পর্কিত—গাঢ়ত্বের সহিত কোনক্রমেই নহে। এই কারণেই তুল্যাংক-বিন্দুতে pH-প্রশমন রেখাটি সর্বাধিক খড়াই প্রকৃতিবিশিষ্ট। যে-কোন বিভব-ভিত্তিক টাইট্রেশনের ইহাই মূল নীতি।

### প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) জলীয় দ্রবণের pH, (ii) বাফার দ্রবণ, (iii) সূচক।

2. নিম্নলিখিত দ্রবণসমূহের pH গণনা কর :—(ক) 400 সি. সি. জলে দ্রবীভূত 1 গ্রাম NaOH, (খ) 800 সি. সি. জলে দ্রবীভূত 1 গ্রাম HCl, (গ) 'ক' ও 'খ' দ্রবণ দুইটির মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণ, (ঘ) 3 ফোঁটা (0.05 সি. সি./ফোঁটা) (N)HCl মুক্ত 100 সি. সি. জল, (ঙ) N/25 NaOH দ্রবণ। [12.8 ; 1.46 ; 3.7 ; 2.82 ; 12.6]

3. অ্যাসিড-ক্ষার সূচক কাঠাকে বলে? এইরূপ সূচকের সংবেদনশীলতা কিসের উপর নির্ভরশীল? অ্যাসেটিক অ্যাসিডকে কল্টিক পটাশ দ্বারা টাইট্রেশন করিতে হইলে কোন্ সূচক ব্যবহার করিবে তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর।

4. ব.ইকার্বনেটের উপস্থিতিতে ক্ষার-বাতুর কার্বনেট লবণের পরিমাণ নিরূপণে ফেনলপ্‌থ্যালিন, এবং মিশ্রণের মোট ক্ষার-মাত্রা নিরূপণে মিথাইল অরেঞ্জ কেন ব্যবহার করা হয় তাহা ব্যাখ্যা কর।

5. সূচক বলিতে কি বুঝায়? (ক) সোডিয়াম কার্বনেট দ্বারা সালফিউরিক অ্যাসিডের টাইট্রেশনে, এবং (খ) কল্টিক পটাশ দ্বারা বোরিক অ্যাসিডের টাইট্রেশনে কোন্ সূচক ব্যবহার করিবে তাহা যুক্তি সহকারে আলোচনা কর। (গ) খ-টাইট্রেশনে গ্লিসারিন যুক্ত করিলে সুবিধা হয় কেন তাহা আলোচনা কর।

6. দশমাংশ-নর্মাল নাইট্রাস অ্যাসিড ( $K=0.45 \times 10^{-3}$ ) ও নাইট্রিক অ্যাসিড দ্রবণের pH গণনা কর। [2.17 ; 1]

[আভাস :—অস্‌ওয়ান্ড লঘুতা সূত্র হইতে প্রথমে  $\alpha$ -র মান গণনা কর; এখন,  $[H^+] = ac$  এবং  $(H^+)$ -এর মান হইতে pH গণনা কর; ৩৯৫ পৃষ্ঠার 18 নং উদাহরণ দ্রষ্টব্য]

7.  $0^\circ C$  ও  $60^\circ C$  তাপমাত্রার বিত্তজাল জলের pH গণনা কর।  $0^\circ C$  ও  $60^\circ C$  তাপমাত্রার  $K_w$ -র মান যথাক্রমে  $1.15 \times 10^{-14}$  ও  $9.60 \times 10^{-14}$ । (7.47 ; 6.51)

8. স্বল্প অ্যাসিডের ক্ষেত্রে প্রমাণ কর :  $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2} \log c$

(আভাস : অস্‌ওয়ান্ডের লঘুতা সূত্রের লগারিদম লও)



## চতুর্থ খণ্ড

সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতি

(রাসায়নিক গতিতত্ত্ব)

“কালের যাত্রার ধ্বনি শুনিতে কি পাও,

তারি রথ নিভাই উষাও.....”

—রবীন্দ্রনাথ

*No single things abide, but all things flow.*

—Lucretius

বিংশ অধ্যায়

বিক্রিয়ার গতিবেগ

(Speed of Reactions)

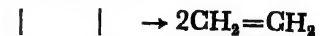
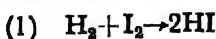
ভূমিকা (Introduction) : দ্বিতীয় খণ্ডের চতুর্দশ অধ্যায়ে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়া কত দূর অগ্রসর হয় সেই বিষয়ে আলোচনা করা হইয়াছে ; কিন্তু বিক্রিয়াটি কত দ্রুত এই সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় সেই বিষয়ে কোনরূপ আলোকপাত করা হয় নাই। বর্তমান অধ্যায়ে এই বিষয়টি আলোচিত হইবে। এই আলোচনার প্রারম্ভেই স্মরণ করান যাইতে পারে (পৃঃ ১৩২) যে, গতিবেগের ক্ষেত্রে তাপগতি বিজ্ঞানের কোন সূত্র প্রয়োগ সম্ভব নহ্ন, কারণ তাপ-গতিবিজ্ঞানে সময়ের কোন স্থান নাই।

রাসায়নিক বিক্রিয়া আরম্ভ করিবার সঙ্গে সঙ্গেই উহা সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় না, উহার জন্য কিছু না কিছু সময় প্রয়োজন ; কোন কোন বিক্রিয়া প্রায় মুহূর্তের মধ্যেই সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়, আবার কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অতি দীর্ঘ সময় প্রয়োজন হয়। যে সকল অতি দ্রুতগতি বিক্রিয়া এক সেকেন্ডের সহস্র বা এমন কি দশ লক্ষ ভাগের কয়েক ভাগ সময়ে প্রায় সম্পূর্ণমাত্রায় নিম্পন্ন হয়, তাহাদের গতিবেগও আধুনিক বিভিন্ন উন্নততর পদ্ধতি দ্বারা পরিমাপ করা সম্ভব হইয়াছে। বস্তুতঃ সম্প্রতি যে সব বিক্রিয়ার গতিবেগের মান বিজ্ঞান জার্ণালে প্রকাশিত হইয়াছে তাহাতে দেখা যায় পরিমাপযোগ্য ধীরতম ও দ্রুততম বিক্রিয়ার গতিবেগের মধ্যে প্রায়  $10^{20}$  গুণকের প্রভেদ বর্তমান।

অসীম দ্রবণে যে সকল আরম্ভটি বিক্রিয়াতে জারণ-অবস্থার কোনরূপ

পরিবর্তন ঘটে না—যথা, অ্যাসিড-কার প্রশমন-ক্রিয়া, ইত্যাদি—তাহারা সাধারণতঃ অত্যন্ত দ্রুতগতি। বিপরীতপক্ষে, আয়নীয় কারণ-বিজারণ বিক্রিয়া প্রায়শঃই অত্যন্ত মন্থরগতি, কারণ এই ধরনের বিক্রিয়াতে পরমাণু বা পরমাণু-জোটের বা ইলেকট্রনের আদানপ্রদান ঘটে ; এই ধরনের বিক্রিয়ার কয়েকটি সাধারণ পরিচিত উদাহরণ হইল অ্যাসিড দ্রবণে হাইড্রোজেন পারক্সাইড বা অক্সালিক অ্যাসিড দ্বারা অতি ধীরে পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের বেগুনী বর্ণ অস্তহিতকরণ,  $\text{SnCl}_2$  দ্বারা  $\text{HgCl}_2$ -এর বিজারণে মারকিউরাস ক্লোরাইডের অতি ধীরে অধঃক্ষেপন, ইত্যাদি। অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া অবশ্যই অতি ধীরগতি, যথা আবহমণ্ডলে দীর্ঘকাল উদ্ভুক্ত থাকার দরুণ পর্বতগাত্রে প্রস্তরের অতি মন্থর ক্ষয়োভবন। জৈব বিক্রিয়া সাধারণতঃ অতি মন্থর গতিতে অগ্রসর হয় ; রসায়নাগারে জৈব যৌগ প্রস্তুতিকালে অতি দীর্ঘ সময় ধরিয়া উত্তপ্তকরণের প্রয়োজনীয়তা হইতে ইহা সহজেই বুঝা যায়।

**মৌলিক বিক্রিয়া ও জটিল বিক্রিয়া (Elementary Reactions and Complex Reactions) :** বিক্রিয়ার গতিতত্ত্বের একটি সুদূরপ্রসারী সিদ্ধান্ত হইল এই যে, অধিকাংশ বিক্রিয়াই কয়েকটি এক- বা দ্বি-আণবিক ধাপের সমষ্টি। এই ধাপগুলিকে মৌলিক বিক্রিয়া (Elementary reaction) বলা হয় কারণ তাহাদের কোন প্রকার সংগঠক ধাপ নাই। অথ সকল বিক্রিয়াই জটিল বিক্রিয়া (Complex reaction) এবং যে কোন জটিল বিক্রিয়ার সংগঠক মৌলিক বিক্রিয়া সমষ্টিতে ঐ বিক্রিয়ার স্বরূপ বা অন্তর্ধাপ (Mechanism) বলা হয়। আধুনিক গতিবিজ্ঞানের চরম উদ্দেশ্যই হইল জটিল বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ নির্ধারণ করা (পৃঃ ৪৬৪)। কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়া মৌলিক না জটিল তাহা স্থির করা কোন কোন ক্ষেত্রে অত্যন্ত কঠিন। পরমাণু বা মুক্ত-মূলক ষটিত বিক্রিয়া, সরল ধরনের সমাবলম্বী রূপান্তর-ক্রিয়া, দ্বি-ক্রম প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া, ইত্যাদি মৌলিক বিক্রিয়ার সাধারণ উদাহরণ। মৌলিক বিক্রিয়ায় (তাহাদের এক-পর্বাসী বিক্রিয়াও বলা হয়) সাধারণতঃ খুব অল্পসংখ্যক বোধ্যতা-বন্ধনের পরিবর্তন হয় ; কয়েকটি উদাহরণ নিম্নে প্রদত্ত হইল :



আধুনিক গতিতত্ত্বে সরল ও জটিল বিক্রিয়ার পার্থক্য অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং এই বিষয়ের স্পষ্ট ধারণা ব্যতীত গতিতত্ত্ব বিষয়ক কোনরূপ আলোচনাই সম্ভব নহে।

**রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম (Order of a Chemical Reaction) :**

যদি বাক, বিক্রিয়াটি হইল :— ' $pA+qB \rightarrow$  উৎপন্ন পদার্থ

এই ধরনের কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত গতিবেগ যদি  $[A]^{\alpha} \times [B]^{\beta}$ -এর সমানুপাতিক হয়, তাহা হইলে এই বিক্রিয়াটিকে A-র আপেক্ষিকে  $\alpha$ -ক্রম ও B-র আপেক্ষিকে  $\beta$ -ক্রম বলা হয় এবং এই বিক্রিয়াটির সামগ্রিক ক্রম হইল  $\alpha+\beta$ । কয়েকটি বিক্রিয়ার পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত ক্রম নিম্নের তালিকার প্রদত্ত হইল। বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, (i) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম উহার একটি পরীক্ষাভিত্তিক বর্ম; (ii) কোন বিক্রিয়ার ক্রম উহার 'আণবিকতা', অর্থাৎ বিক্রিয়ার অংশগ্রহণকারী অণু-সংখ্যার সমান হইতেও পারে, নাও হইতে পারে।

বিক্রিয়া	পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত গতিবেগ	ক্রম $\alpha+\beta$	আণবিকতা (সমীকরণে নির্দেশিত সহগ)
(1) $pA+qB \rightarrow$ উৎপন্ন পদার্থ	গতিবেগ $\propto [A]^{\alpha} \times [B]^{\beta}$	$\alpha+\beta$	$p+q$
(2) $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	গতিবেগ $\propto [N_2O_5]$	1	2
(3) $(CH_3)_3CCl + HOH$ (অজলীয় মাধ্যমে) $\rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-$	গতিবেগ $\propto [(CH_3)_3CCl]$	1	2
(4) $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$ $\rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	গতিবেগ $\propto [CH_3COOC_2H_5][OH^-]$	2	2
(5) $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$	গতিবেগ $\propto [S_2O_8^{2-}][I^-]$	2	3
(6) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	গতিবেগ $\propto [NO]^2[O_2]$	3	3
(7) $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+$ $3Br_2 + 3H_2O$	গতিবেগ $\propto [BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$	4	12
(8) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	গতিবেগ $\propto [CO][Cl_2]^{1.5}$	2.5	2

রাসায়নিক বিক্রিয়ার আণবিকতা (Molecularity of a Chemical Reaction) : সরলতম রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত মোট অণু-সংখ্যা, অর্থাৎ রাসায়নিক সমীকরণে বিকারকসমূহের সহগের মোট যোগফলকে বিক্রিয়ার আণবিকতা বলা হয়, যথা ' $pA+qB \rightarrow$  উৎপন্ন পদার্থ'—এই বিক্রিয়ার আণবিকতা হইল  $p+q$ । বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব বিষয়ক গবেষণার প্রাথমিক পর্যায়ে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে, সকল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই আণবিকতা ও ক্রম বোঝায় পরস্পর সমান হইবে, কিন্তু পরীক্ষামূলক তথ্যাদি দ্বারা ইহা অনেকক্ষেত্রে সমর্থিত হয় নাই। (পূর্বের তালিকা দ্রষ্টব্য)।

আধুনিক গতিতত্ত্বে আণবিকতার সংজ্ঞা অবশ্য সম্পূর্ণ ভিন্নরূপ। এই সংজ্ঞানুযায়ী কোন জটিল রাসায়নিক বিক্রিয়ার আণবিকতা হইল উহার অন্তর্ভূক্ত

হার-নির্ণায়ক পর্যায়টির (অর্থাৎ, মন্থরতম পর্যায়টির, ৪৬৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) বিকারকদের মোট অণু-সংখ্যার সমষ্টি। সুতরাং, কেবলমাত্র মৌলিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উভয় সংজ্ঞাতেই আগবিকতার মান এক ও অভিন্ন এবং উহা গভীর ক্রমের সমান।

**আণবিকতা ও ক্রমের পার্থক্য** ( Distinction between Molecularity and Order ) : আণবিকতা ও ক্রমের পার্থক্যের ব্যাপারে তিনটি বিষয় বিশেষভাবে প্রাধান্যযোগ্য :—

(১) কোনো বিক্রিয়ার আণবিকতা উহার সরলতম রাসায়নিক সমীকরণের সহিত সম্পর্কিত একটি তাত্ত্বিক ধারণা মাত্র, উহা সহিত বিক্রিয়াটির পরীক্ষামূলক হারের কোনরূপ সম্পর্ক থাকিতেও পারে নাও থাকিতে পারে ; পক্ষান্তরে, বিক্রিয়ার ক্রম একটি পরীক্ষাভিত্তিক ধর্ম যাহা বিকারকসমূহের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের সহিত বিক্রিয়াটির হারের পরিবর্তন নির্দেশ করে।

(২) বিক্রিয়ার ক্রম উহার বাহ্যিক অবস্থার (যথা তাপমাত্রা বা চাপ) সঙ্গে পরিবর্তনশীল, কিন্তু আণবিকতা নহে। ইহার উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল যে, এক-ক্রম গ্যাসীয় বিক্রিয়াগুলি অতি নিম্ন চাপে দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার পরিবর্তিত হয়।

(৩) মৌলিক বিক্রিয়াগুলির ক্ষেত্রে—অর্থাৎ যে বিক্রিয়াগুলির নিম্নলিখিত হইবার মূল প্রবোচনা বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারাই নির্দেশিত হইয়া থাকে—ক্রম ও আণবিকতা অভিন্ন হইতেই চাইবে।

### গতিসূত্র ও তাহার সমাকলিত রূপ

**বিক্রিয়ার গতিবেগের মাত্রিক পরিমাপ ; গতিসূত্র :** ( Quantitative Measure of the speed of a Reaction ; Rate Law ) : যে কোন বিক্রিয়ার গতি ভর-সূত্র অনুসারে বিকারকদের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল। কিন্তু বিকারকদের গাঢ়ত্বের মান বিক্রিয়ার অগ্রগতির সহিত পরিবর্তনশীল। সুতরাং প্রশ্ন এই যে, কোন সময়ের গতিবেগকে আমরা বিক্রিয়ার গতিবেগ বলিব। এই প্রশ্নের খুব সহজ সমাধান সম্ভব যদি বিক্রিয়াটির গতি-সূত্র জানা সম্ভব হয়।

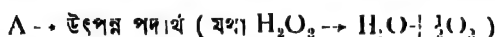
উদাহরণস্বরূপ ধরা যাক, আমরা  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ —এই বিয়োজনটির গতিবেগ জানিতে চাই। পরীক্ষামূলকভাবে জানা গিয়াছে যে, এই বিয়োজনটির গতিবেগ  $H_2O_2$ -এর গাঢ়ত্বের সহিত সমানুপাতিক। অর্থাৎ বীজগাণিতিক ভাষায় বলা চলে—

$$H_2O_2\text{-এর বিয়োজন-গতিবেগ} \propto [H_2O_2]$$

$$\text{অর্থাৎ, বিক্রিয়াটির গতিবেগ} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2] \text{ (গতিসূত্র) (a)}$$

সমীকরণ (a)—কে বিক্রিয়াটির গতিসূত্র বা Rate Law বলা হয় এবং  $k_1$ -কে গতিবেগ ধ্রুবক বা আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার বলা হয়। বিক্রিয়ার গতিবেগের পরীক্ষা-নিরীক্ষার প্রাথমিক উদ্দেশ্য হইল এই গতিসূত্র নিরূপণ করা এবং অন্তিম বা চরম উদ্দেশ্য হইল এই গতিসূত্র ও অন্যান্য তথ্য হইতে বিক্রিয়াটি মৌলিক কি জটিল ইহা নির্ধারণ করা; এবং জটিল প্রকৃতির হইলে ইহার অর্থপূর্ণ বা অন্তর্নিহিত স্বরূপ (mechanism, পৃঃ ৬২৪) উদ্ঘাটন করা।

এক-ক্রম বিক্রিয়ার গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of First Order Reaction) : সংজ্ঞা অনুযায়ী, কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে যে-কোন এক ক্রম বিক্রিয়ার হার ঐ মুহূর্তে বিক্রিয়ক পদার্থটির গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক। ধরা যাক, কোন একটি পদার্থ A, এক বা একাধিক পদার্থের বিয়োজিত হইতেছে, অর্থাৎ



প্রাথমিক অবস্থায় যদি A পদার্থটির 'a' মোল লইয়া পরীক্ষা আবদ্ধ করা হয় এবং t সেকেন্ড সময়ে যদি 'x' মোল পদার্থ বিয়োজিত হয়, তাহা হইলে ঐ মুহূর্তে অবিয়োজিত A-র গাঢ়ত্ব (a-x)-এর সমান। এক-ক্রম সূত্র অনুযায়ী কোন নির্দিষ্ট মুহূর্ত t-তে বিক্রিয়াটির গতিবেগ ঐ মুহূর্তে A-র গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ (a-x)-এর সমানুপাতিক। গাণিতিক ভাষায় লেগা যাউতে পাবে :

$$- \frac{d(A)}{dt} \propto (A) \quad \dots \quad (ক)$$

$$\text{অর্থাৎ, } - \frac{d(a-x)}{dt} \propto (a-x), \text{ অর্থাৎ, } - \frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \quad \dots \quad (খ)$$

এই সমীকরণে  $k_1$  একটি ধ্রুবক সংখ্যা, উচ্যাকে এক-ক্রম হার ধ্রুবক (first order rate constant) বা আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার বলা হয়।

(প্রথম সমীকরণটিতে গণনা করা যাক প্রয়োজন হইলে সময়ের সঙ্গে গাঢ়ত্বের হ্রাস সূচিত করিতেছে।)

এই সমীকরণটি প্রান্ত-প্রকৃতির, অর্থাৎ, ইহাতে বিক্রিয়াটিকে অসংখ্য অনন্ত ক্ষুদ্র অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে, সেগুলিকে ব্যবহারের পূর্বে সমাকলিত করিতে হইবে। এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$\int \frac{d(a-x)}{(a-x)} = -k_1 \int dt$$

$$\text{অর্থাৎ, } \ln(a-x) = -k_1 t + \text{ধ্রুবক (ln অর্থ loge)} \quad \dots \quad (ক')$$

প্রাথমিক অবস্থায় (অর্থাৎ,  $t=0$ ) পদার্থটি কিছুমাত্র বিয়োজিত হয় নাই ইহা

(অর্থাৎ,  $x=0$ )। সুতরাং, উল্লিখিত সমীকরণে  $x=0$  ও  $t=0$  বসাইলে এককটির মান সহজেই পাওয়া যাইতে পারে। অতএব,

$$\ln a = \text{ধ্রুবক}$$

(গ) নং সমীকরণে ধ্রুবকটির এই মান বসাইলে আমরা পাই :

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln a$$

$$\text{অর্থাৎ, } \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (\text{ঘ})$$

এই সমীকরণটিকে সাধারণ লগাবিদম ঘটিত রূপে পরিবর্তিত করিতে হইলে উহাকে 2.303 দ্বারা গুণ করা প্রয়োজন। সুতরাং অন্তিম সমীকরণটি এইরূপ দাঁড়ায় :

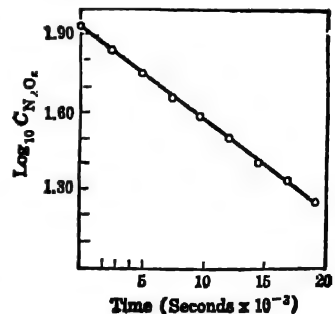
$$2.303 \log_{10} \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (20.1)$$

এই সমীকরণটি এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার-ধ্রুবক  $k_1$ -এর মানের সহিত কোন পরিমাপ-যোগ্য বাশি, যথা, কোন নির্দিষ্ট সময়ে পদার্থটির যে ভগ্নাংশ পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহার সম্পর্ক প্রকাশ করে।

$(a-x)$ -এর পরিবর্তে  $t$  সময়কালীন গাঢ়ত্ব ( $c$ ) ও প্রাথমিক গাঢ়ত্ব ( $c_0$ ) বসাইলে আমরা পাই :

$$\log c = -\frac{k_1}{2.303} t + \log c_0; \text{ অথবা } c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (20.2)$$

অর্থাৎ,  $t$ -এর আপেক্ষিকে  $\log c$ -কে বিন্দুপাত করিলে এমন একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে, যাহার ঢালের (gradient) মান ঋণাত্মক।  $N_2O_5$ -এর বিয়োজনের ক্ষেত্রে এইরূপ লেখচিত্র 102 নং চিত্রে প্রদর্শিত হইয়াছে। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, উল্লিখিত প্রতিপাদন পদ্ধতিতে বিপরীত বিক্রিয়াটিকে অগ্রাহ্য করা হইয়াছে; সুতরাং, এই সমীকরণগুলি কেবলমাত্র সেই ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইবে যে ক্ষেত্রে বিপরীত বিক্রিয়াটির গতিবেগ নিতান্তই নগণ্য।



অর্ধ-বিয়োজনকাল (Time of Half-Decomposition) : 20.1 নং সমী-

Fig. 102- সময়ের বিপরীতে  $\log c$ -এর রূপান্তর

করণে  $x = \frac{a}{2}$  বসাইলে অর্ধ-বিয়োজনের উত্তর প্রয়োজনীয় সময়,  $T_{\frac{1}{2}}$ -এর মান সহজেই পাওয়া যায় :

$$\therefore T_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \log 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} = \text{ক্রমক} \quad \dots \quad (20.3)$$

অর্থাৎ, এক-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ-বিয়োজন কাল, অর্থাৎ অর্ধাংশ পদার্থের বিয়োজনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়ের মান ক্রমক। ইহার তাৎপর্য এই যে, কোন পদার্থের প্রাথমিক পরিমাণের অর্ধাংশ যদি, ধরা যাক, এক দিনে বিয়োজিত হয়, অর্থাৎ  $T_{\frac{1}{2}} = 1$  দিন, তাহা হইলে দ্বিতীয় দিনে  $\frac{1}{2}$ , অর্থাৎ এক-চতুর্থাংশ, তৃতীয় দিনে  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ , অর্থাৎ এক-অষ্টমাংশ, ইত্যাদি পরিমাণ বিয়োজিত হইবে। সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ইহা যে কেবলমাত্র অর্ধ-বিয়োজনের ক্ষেত্রেই সত্য তাহা নহে, পবন্থ যে-কোন ভগ্নাংশের ক্ষেত্রেই ইহা প্রযোজ্য। সুতরাং, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে কোন নির্দিষ্ট সময়ে পদার্থটির যে ভগ্নাংশ পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহা পদার্থটির প্রাথমিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।

$k_1$ -এর একক (Unit of  $k_1$ ) : এক-ক্রম বিক্রিয়া সম্পর্কে একটি লক্ষণীয় বিষয় এই যে, গাঢ়ত্বের মান কোন এককে প্রকাশ করা হইতেছে  $k_1$  ক্রমকটির মান তাহার উপর নির্ভর করে না, কারণ 20.1 নং সনাক্তকরণ অনুযায়ী  $k_1$ -এর মান দুইটি গাঢ়ত্বের অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। অবশ্য,  $k_1$ -এর সংখ্যাগত মান সময়ের এককের উপর নির্ভর করে। সময় যদি সেকেন্ড এককে প্রকাশ করা হয়, তাহা হইলে  $k_1$ -এর একক হইবে সেকেন্ডের অন্ত্রোত্তক, অর্থাৎ, সেকেন্ড<sup>-1</sup>। বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, মিনিট<sup>-1</sup> এককে  $k_1$ -এর মান সেকেন্ড<sup>-1</sup> এককের মান অপেক্ষা 60 গুণ বেশী, কিন্তু এক মিনিটে বিয়োজিত পদার্থের পরিমাণ প্রথম এক সেকেন্ডে বিয়োজিত পরিমাণের 60 গুণের কম (প্রায় 1/60, প্রায়)।

$k_1$ -এর ভৌত তাৎপর্য (Physical Significance of  $k_1$ ) : (1) (ক) নং সনাক্তকরণটিকে নিম্নলিখিত রূপে লেখা যাইতে পারে :

$$k_1 = -\frac{dc}{c} / dt = \frac{\text{বিয়োজিত ভগ্নাংশ}}{\text{সময়}} = \text{বিয়োজনের ভগ্নাংশিক হার}$$

সুতরাং,  $k_1$  একক সময়ে বিয়োজিত ভগ্নাংশকে সূচিত করে, যদি অবশ্য ঐ সময়েই (যে) গাঢ়ত্বের মান স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। শেষোক্ত শর্তটি অবশ্যই অজি

প্রয়োজনীয়, কারণ উল্লিখিত সমীকরণটি অন্তর্ভুক্ত সমীকরণ (differential equation) যাচা কেবলমাত্র ক্ষুদ্রাংশ সময়কালের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য।

$H_2O_2$ -এর বিয়োজনের ক্ষেত্রে  $k_1$ -এর মান  $0.0437$  মিনিট $^{-1}$ । ইহার অর্থ হইল, প্রতি মিনিটে যে-কোন  $H_2O_2$  দ্রবণের শতকরা  $4.37$  ভাগ (অর্থাৎ,  $0.0437$  ভগ্নাংশ) বিয়োজিত হইবে, যদি অবশ্য এই এক মিনিট সময়ের মধ্যে  $H_2O_2$ -র গাঢ়ত্বের মান কোন ভাবে (যথা, বাহির হইতে প্রয়োজনীয় পরিমাণ  $H_2O_2$  ক্রমান্বয়ে যুক্ত করিয়া) প্রাথমিক মানে স্থির অপরিবর্তিত রাখা হয়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, যে-কোন গাঢ়ত্বের  $H_2O_2$  দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রতি মিনিটে শতকরা বিয়োজনের মান এক ও অভিন্ন। উপরন্তু, বিয়োজনকালে গাঢ়ত্বের মান সঠিকভাবে স্থির অপরিবর্তিত না রাখিলে  $20.1$  নং সমীকরণের সাহায্যে সহজেই দেখানো যায় যে, প্রতি মিনিটে শতকরা বিয়োজন পূর্বাপেক্ষা কিছুটা কম হইবে, যথা এক মিনিট সময় বিস্তারবেশ ক্ষেত্রে শতকরা  $4.26$  ভাগ। সুতরাং,  $k_1$  ধ্রুবকটির ভৌত তাৎপর্য হইল প্রতি একক সময়ে বিয়োজিত ভগ্নাংশ, যদি ঐ একক সময়ে গাঢ়ত্ব কোনক্রমে স্থির ও অপরিবর্তিত রাখা হইত।

(iii) এক-ক্রম সমীকরণটির সমাকলিত রূপ, অর্থাৎ (ঘ) নং কিম্বা  $20.2$  নং সমীকরণ হইতে  $k_1$ -এর আর একটি তাৎপর্য বুঝা যাইতে পারে। এই সমীকরণটি হইতে সহজেই প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে যে,  $1/k_1$  সময়ে বিকারক পদার্থের গাঢ়ত্ব উহার প্রাথমিক গাঢ়ত্বের  $1/e$  ভগ্নাংশে হ্রাস পায় ( $e = 2.71828\dots$ )। সুতরাং,  $k_1$ -এর তাৎপর্য এই যে,  $1/k_1$  সময়ে গাঢ়ত্ব প্রাথমিক মানের  $1/e$  ভগ্নাংশে হ্রাস পায়। যথা,  $k_1$ -এর মান  $0.02$  মিনিট $^{-1}$  হইলে  $50(-1/0.02)$  মিনিট পর যে-কোন দ্রবণের গাঢ়ত্ব হ্রাস পাইয়া উহার প্রাথমিক মানের  $1/e$  ভগ্নাংশ হইবে।

(iii)  $k_1$ -এর আর একটি তৃতীয় ব্যাখ্যাও সম্ভব। কোন নির্দিষ্ট অণু-সমবায়ের মধ্যে সকল অণু অবশ্যই একই মূহুর্তে বিয়োজিত হয় না, কোন কোন অণুর স্থায়িত্বকাল অর্থাৎ আয়ু অপর অণু অপেক্ষা অধিক। সহজেই দেখানো যাইতে পারে যে, এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিয়োজিত সকল অণুর গড় আয়ু হইল  $1/k_1$ ।

এক-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ (Examples of First-Order Reactions) :  
ইদানীংকালে গ্যাসীয় এক-ক্রম বিক্রিয়ার বেশ কয়েকটি উদাহরণ লক্ষ্য করা য়িয়াছে (তালিকা দ্রষ্টব্য)। এই জাতীয় প্রায় সকল বিক্রিয়াই তাপীয় বিয়োজনবর্তিত বা সমাবস্থার রূপান্তরঘটিত বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াগুলির মধ্যে অনেকগুলিই (সবগুলি নয়) মৌলিক বিক্রিয়া অর্থাৎ একপর্যায়ী বিক্রিয়া ;



বিকারকসমূহ অস্থায়ী অন্তর্বর্তী অবস্থার (transition state) মাধ্যমে উৎপন্ন পদার্থে পরিণত হয়। সুতরাং এইরূপ বিক্রিয়াগুলিকে এক-ক্রম এক-অণবিক (first order, unimolecular) বলা চলে।

গ্যাসীয় এক-ক্রম বিক্রিয়ার একটি অতি সুপরিচিত উদাহরণ হইল  $N_2O_5$ -এর বিয়োজনক্রিয়া। পূর্বে ইহাকে মৌলিক বিক্রিয়া ( $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ ) মনে করা হইত; কিন্তু এখন প্রমাণ করা গিয়াছে (পৃঃ ৫৬৫) যে উঠা প্রকৃতপক্ষে একাধিক

এক-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ	গতিগত সমীকরণ	অধিসংকেতের মান (প্রায়োগিকভাবে)
(i) গ্যাসীয় বিয়োজন: $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2$ $H_2C=CH_2 \rightarrow 2CH_3$ $H_2C=CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$ $CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3 + HCl$	এক-অণবিক, ইক-ক্রম	13.0 12.5 10.8
(ii) গ্যাসীয় সমাবয়বী দ্রবায়ন: $H_2C=CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$ $CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3 + HCl$	"	6.5 (i) 11.5
(iii) দ্রবণে বিয়োজন: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ $(NO_2)_2 \rightarrow 2NO + O_2$ $C_2H_5(NO_2)_2 \rightarrow C_2H_5NO_2 + NO_2$	"	" হইতে 18"
(iv) অর্ধ-অণবিক-অণবিক-অণবিক: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ ইকুইলিব্রিয়াম $C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ মুগ্ধ জলীয় দ্রবণে $(CH_3COO)_2O + 2C_2H_5OH \rightarrow$ $2C_2H_5COOC_2H_5 + H_2O$ $Co(NH_3)_5Cl^{2+} + H_2O \rightarrow$ বেধনো $Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+} + Cl^-$ গাঢ়াণী	এক-ক্রমিক, অণবিক- এক-অণবিক "	9.12

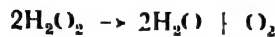
পর্যায়ে নিম্নগত হয়, সুতরাং ইহা একটি এক-ক্রম জটিল বিক্রিয়া। বিক্রিয়-হারের বিচারে বিয়োজনঘটিত অনেক বিক্রিয়াকে এক-ক্রম বলিয়া বিবেচিত হইলে (অর্থাৎ,  $\log c$  ও  $t$ -এর পারস্পরিক লেখচিত্রটি সরলবৈধিক হইলেও, 20.2 নং সমীকরণ) প্রকৃত-পক্ষে উহার আংশিকভাবে বা সম্পূর্ণভাবে বিক্রিয়-আধারের অনুঘটক গাঠে

নিম্পন্ন হয়। এই ধরণের বিক্রিয়াকে গাত্র বিক্রিয়া (wall reactions) বলা হয়; উদাহরণঃ ফসফিন ( $\text{PH}_3$ ), আব্দাইন ( $\text{AsH}_3$ ) ও অনেক জৈব যৌগের বাষ্পের তাপীয় বিয়োজনক্রিয়া। সুতরাং, উহা প্রকৃত বিচারে অসমসত্ত্ব 'Hetero-geneous' বিক্রিয়া।

দ্রবণে এক-ক্রম বিক্রিয়ার অতি সুপরিচিত উদাহরণ হইল কোলমডায় প্লাটিনাম, গোল্ড, ইত্যাদি, অথবা রক্ত-ক্যাটালেস নামক এনজাইম-এর অনুঘটকীয় সম্পর্কে  $\text{H}_2\text{O}_2$ -এর বিয়োজন  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ । পরবর্তী পৃষ্ঠায় এক-ক্রম বিক্রিয়ার কয়েকটি উদাহরণ তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে এবং উহাদের সক্রিয়করণশক্তির মানও উল্লেখ করা হইয়াছে, বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব বিষয়ক আলোচনার সক্রিয়করণ-শক্তির গুরুত্ব অপরিহার্য (৭৬৮ পৃষ্ঠা)।

বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা বিক্রিয়া-হার নির্ধারণঃ এইরূপ পরীক্ষার প্রাথমিক শর্ত হইল, যেকাবকসমূহকে কোন নির্দিষ্ট স্থির তাপমাত্রায় (তাপ-নিয়ন্ত্রিত তাপ-গাঠে রাখিতে হইবে, কারণ তাপমাত্রার সামান্য পরিবর্তনেও বিক্রিয়া-হার সম্ভরণতঃ যথেষ্ট পরিবর্তিত হয়। বিক্রিয়ার অগ্রগতি উইভাবে পরিমাপ করা যাইতে পারে, যথা, চাপ, আলোক-শোষণ, বৈদ্যুতিক পরিবাহিতা, আলোক-আবর্তন, ইত্যাদি কোন কোন ভৌত ধর্ম্যের ক্রমিক পরিবর্তন পরিমাপ দ্বারা, অথবা কোন নির্দিষ্ট সময় অন্তর কিছুটা নমুনা বাহির করিয়া লইয়া উহাতে বিক্রিয়ার আরও অগ্রগতি বন্ধ করিবার পর নমুনাটির বাসায়নিক বিশ্লেষণ দ্বারা। যে-সকল গ্যাসীয় বিক্রিয়াতে অণুসংখ্যার পরিবর্তন ঘটে তাহাদের ক্ষেত্রে সিস্টেমের চাপের পরিবর্তন লক্ষ্য করিয়াও বিক্রিয়ার অগ্রগতি পরিমাপ করা যাইতে পারে। দ্রবণের মাধ্যমে নিম্পন্ন কয়েকটি বিক্রিয়া সম্পর্কে নিচে আলোচনা করা হইল।

(i) এক-ক্রম বিক্রিয়া ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -র বিয়োজন)ঃ জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন পারক্সাইডের বিয়োজন সম্পর্কে সর্বাধিক পরীক্ষা-নিবীক্ষা করা হইয়াছে, প্লাটিনাম, গোল্ড, ইত্যাদি কোন কোন ধাতুর সূক্ষ্ম চূর্ণ (Sol.,- রক্ত ক্যাটালেস নামক এনজাইম ও অক্সোডাইড আয়ন এই বিয়োজনক্রিয়াকে অনুঘটিত করে। হাইড্রোজেন পারক্সাইডের বিয়োজন-ক্রিয়ার সমীকরণ নিম্নরূপঃ



আনুমানিক (0.2:N) মাত্রার হাইড্রোজেন পারক্সাইড দ্রবণ কোন স্থির তাপ-মাত্রায় রাখিয়া উহাতে ঐ একই তাপমাত্রায় রক্ষিত অনুঘটক যুক্ত করা হয়। কোন নির্দিষ্ট সময় অন্তর অন্তর দশ সি সি দ্রবণ বাহির করিয়া লইয়া এই নমুনাতে বিক্রিয়ার আরও অগ্রগতি বোধ করিবার জন্য উহাতে 100 সি. সি বরফজলে

যুক্ত করা হয়। কোন প্রমাণ মাত্রার পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেট দ্রবণ দ্বারা অতি দ্রুত টাইট্রেশন করিয়া নমুনার অবিয়োজিত হাইড্রোজেন পারক্সাইডের গাঢ় নিষ্করণ করা হয়।  $20^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় এই ধরণের একটি পরীক্ষার ফলাফল নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদর্শিত হইল। এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে  $k_1$ -এর মান যেহেতু গাঢ়ত্বের এককের উপর নির্ভর কবে না, সেইহেতু নিম্নলিখিত তালিকাটিতে পারক্সাইডের গাঢ়ত্বের পরিমাপরূপে পারম্যাঙ্গানেটের আয়তন ব্যবহার করা হইয়াছে। তালিকাটি হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে, এই বিক্রিয়াটি বহু এক-ক্রম সমীকরণের (20.1 নং সমীকরণ) সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ; সুতরাং,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ব বিয়োজনক্রিয়া একটি এক-ক্রম বিক্রিয়া।

সময় (মিনিট)	৬ ই ট্রপনে বায়ুতে পারম্যাঙ্গানেটের আয়তন (a ml)	পারম্যাঙ্গানেটের অংশ- ত্বের পরিমাপ বিয়োজন কৃত $\text{H}_2\text{O}_2$ এর পরিমাণ	আয়তনের পরিমাপ $k_1$ (মিনিট <sup>-১</sup> )
0	46.1	0	
5	37.1	9.0	0.0435
10	29.8	16.3	0.0438
20	19.6	26.5	0.0429
30	12.3	33.8	0.0440
50	5.0	41.1	0.0444
			সর্ব- 0.0437

(ii) দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া (এস্টারের আর্জ'বিলেঞ্চন) : ইথাইল অ্যাসিটেটের আর্জ'বিলেঞ্চনক্রিয়া নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুযায়ী নিম্নলিখিত হয় এবং গভীর বিচারে ইহা একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া :

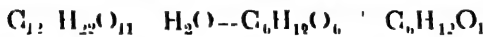


কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়, যখন যাক,  $15^{\circ}\text{C}$  এ  $\text{NaOH}$  ও এস্টারের সম-অণুবিক মাত্রার সমান আয়তন দুইটি সমতাপীয় দ্রবণ একটি তাপ-নিয়ন্ত্রিত পাত্রে পরস্পর মিশ্রিত করা হয়। কিছুক্ষণ অন্তর অন্তর পাঁচ সি সি দ্রবণ বাতির কবির লইয়া উহাতে বিক্রিয়ার আরম্ভ অগ্রগতি রোধ করিবার উদ্দেশ্যে এই নমুনাকে কোন প্রমাণ মাত্রার অতিরিক্ত আয়তন  $\text{HCl}$  দ্রবণে (বরফ-সহ) যুক্ত করা হয়। অতঃপর প্রমাণ মাত্রার ক্ষার দ্রবণের সাহায্যে এই দ্রবণে অতিরিক্ত অ্যাসিডের টাইট্রেশন করা হয় এবং টাইট্রেশনের ফলাফল হইতে এস্টারের আর্জ'বিলেঞ্চন ভগ্নাংশ গণনা করা হয়।  $20.6$  নং সমীকরণে এই মানসমূহ বসাইলে দেখা যায়, দ্বি-ক্রম হার-ক্রমক  $k_2$ -র যে মান পাওয়া যায় তাহা যথার্থই ক্রমক হইয়া থাকে ; ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে, এই বিক্রিয়াটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া। মিথাইল অ্যাসিটেট ও ইথাইল

আসিটেট এস্টারের ক্ষেত্রে দুইটি বাস্তব পরীক্ষার ফলাফল নিম্নের তালিকায় প্রদর্শিত হইল।

ইথাইল আসিটেট			মিথাইল আসিটেট		
সময়, $t$ (মিনিট)	অর্ধ-বিশেষিত ভগ্নাংশ, $x$	$k_2$ $t(1-x)$	সময়, $t$ (মিনিট)	অর্ধ-বিশেষিত ভগ্নাংশ, $x$	$k_2$ $t(1-x)$
0	0.000		0	0.000	
5	0.245	0.0649	3	0.260	0.117
7	0.313	0.0651	5	0.366	0.115
9	0.367	0.0645	7	0.450	0.117
15	0.496	0.0650	10	0.536	0.115
20	0.566	0.0652	15	0.637	0.117
25	0.615	0.0642	21	0.712	0.118

(iii) ছদ্ম Pseudo-এক-আণবিক বিক্রিয়া (ইক্ষুশর্করার অপবর্তন) :  
লঘু আসিড বা ইনভারটেস্ নামক এনজাইমের উপস্থিতিতে ইক্ষুশর্করা নিম্ন-  
লিখিত সমীকরণ অনুযায়ী গ্লুকোজ ও ফ্রুকটোজে অর্ধ-বিশেষিত হয় :



ইক্ষুশর্করা (গ্লুকোজ) ফ্রুকটোজ

এই বিক্রিয়াটিকে আপাতদৃষ্টিতে দ্বি-আণবিক বলিয়া মনে হইলেও ইক্ষুশর্করার  
প্রাপেক্ষিকে এই বিক্রিয়াটির ক্রম এক (1)। ইহার কারণ, বিক্রিয়াটিকে যদি  
জলীয় দ্রবণে নিমগ্ন করি তাহা হইলে জলের গাঢ়ত্বের বস্তুতঃপক্ষে কোনকণ  
পরিবর্তনই ঘটে না এবং এই কারণেই বিক্রিয়াটির গতিবেগ বৈলম্যে ইক্ষুশর্করার  
গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক হইয়া থাকে। এই ধরণের বিক্রিয়াকে সাধারণতঃ ছদ্ম-এক  
আণবিক বিক্রিয়া (pseudo-unimolecular reaction) বলা হয়, যদিও উভ্যেদর  
এক-ক্রম বিক্রিয়া বলাই অধিকতর যুক্তিসঙ্গত (২৫ পৃষ্ঠার তালিকায় এই ধরণের  
বিক্রিয়ার অন্যান্য উদাহরণ দ্রষ্টব্য)।

উল্লিখিত বিক্রিয়াটিকে ইক্ষুশর্করার অপবর্তন বলা হয়, কারণ বিক্রিয়াকালে  
দ্রবণটি আলোক-দুর্ণনের বিচারে দক্ষিণাবর্তী হইতে ক্রমে ক্রমে বামাবর্তী হইয়া  
পড়ে। রাসায়নিক গতিবিদ্যায় এই বিক্রিয়াটির গুরুত্ব এই কারণে যে, ইহাট  
প্রথম রাসায়নিক পরিবর্তন যাহার গতিবেগ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা পরিমাপ করা  
হইয়াছিল (বিজ্ঞানী উইলহেল্ম, 1850 খ্রীস্টাব্দে)। সাধারণতঃ পোলারিমিটার  
যন্ত্রে আলোক-আবর্তনের মাত্রা পরিমাপ করিয়া এই বিক্রিয়াটির অগ্রগতি অনুসরণ  
করা হয়। ধরা যাক, আলোক-আবর্তনের প্রাথমিক মান এবং বিক্রিয়া সম্পূর্ণ

তইবার পর উহার মান যথাক্রমে  $a_1$  ও  $a_0$ , বিক্রিয়া অৱস্তা হইবার  $t$  সময় পর আলোক-আবর্তনের মান যদি  $x$  হয়, তাহা হইলে শৰ্কবাব প্রাথমিক মোট পরিমাণ 'a' আলোক-আবর্তনের মোট পরিবর্তন  $(a_1 - a_0)$ -এর সমানুপাতিক, এবং  $t$  সময় পরে অবশিষ্ট শৰ্কবাব পরিমাণ  $a - x$ । এই সময়ে আলোক-আবর্তনের পরিবর্তন অর্থৎ  $(a - a_0)$  র সমানুপাতিক হইবে। এক-ক্রম সমীকরণে  $k_1 t = \ln[a/(a - x)]$  (সমীঃ 20.1)। এই মানসমূহ বসতিল আমরা পাই :

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \cdot \frac{a_1 - a_0}{a - a_1} \quad (20.1)$$

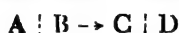
2.5 মোল ল ফরমিক অ্যাসিডের উপস্থিতিতে 0.14 মোলালিট্য শর্কবাব অদ-বিলেপনের ক্ষেত্রে একটি বাস্তব পরীক্ষার ফলাফল নিম্নলিখিত তালিকায় প্রদত্ত হইল তালিকা। ইতিতে দেখা যাইতেছে যে,  $k_1$  এর মান মোটাগাটি ০.০১৭ প্রবন্ধ থাকে।

শর্কবাবের আর্দ্র-বিলেপন

$t$ (ঘণ্টা)	$a$	$k_1$	$t$ (ঘণ্টা)	$a$	$k_1$
0	57.90 ( $a_1$ )		15	28.90	0.0146
2	53.15	0.0146	35	6.75	0.0148
4	48.50	0.0149	52	2.05	0.0148
6	44.40	0.0147	85	11.25	0.0146
8	40.50	0.0147	সম্পূর্ণ	15.45 ( $a_0$ )	
					গড় 0.0147

দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of Second-Order Reaction) : যদি কোন বিক্রিয়াতে কেবলমাত্র দুইটি অণু (একই অথবা বিভিন্ন) অংশ গ্রহণ করে এবং বিক্রিয়ার হার যদি উভয়ের প্রত্যেকটির গাটের সমানুপাতিক হয়, তাহা হইলে উতাকে দ্বি-ক্রম শিক্রিয়া বলা হয়।

ধরা যাক, কোন একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার সমীকরণ নিম্নরূপ :



A ও B-এর প্রাথমিক গাটত্ব যদি যথাক্রমে  $a$  ও  $b$  মোল হয়, এবং  $t$  সময়ে যদি A ও B-এর প্রত্যেকটির  $x$  মোল পরিমাণ বিয়োজিত হয়, তাহা হইলে A অথবা B যে চাবে ভ্রাস পাইতেছে (অর্থৎ, C অথবা D যে হারে বৃদ্ধি পাইতেছে) তাহা নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad \dots (ক)$$

$k_2$  ধ্রুবকটিকে বলা হয় দ্বি-ক্রম আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার। এই সমীকরণটিকে আংশিক ভগ্নাংশ পদ্ধতি দ্বারা (method of partial fraction) সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{2}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \dots \quad (20.5)$$

A ও B-এর প্রাথমিক গাঢ়তা যদি পরস্পর সমান হয় (অর্থাৎ,  $a = b$ , ত হ হইলে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (21)$$

এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(ax-x)^2} \quad \dots \quad (20.6)$$

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে,  $t$  সময় পরে অবশিষ্ট গাঢ়তা  $c$  যেহেতু ( $a-x = c$ )-এর সমান (অর্থাৎ,  $a-x=c$ ), অতএব উল্লিখিত সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত ভাবে লেখা যাইতে পারে :

$$\frac{1}{c} = k_2 t + \frac{1}{a} \quad \dots \quad (20.7)$$

এই সমীকরণ হইতে বুঝা যায় যে, সময়ের সঙ্গে  $\frac{1}{c}$ -এর মান সরলরৈখিক ভাবে বৃদ্ধি পায় এবং উহাদের পারস্পরিক লেখচিত্রের ঢাল  $k_2$ ।

$k_2$ -র একক (Unit of  $k_2$ ) : যেহেতু

$$k_2 = \frac{dc}{dt} \frac{1}{c^2} = \frac{\text{গাঢ়তা}}{\text{সময়}} \cdot \frac{1}{(\text{গাঢ়তা})^2} = \frac{1}{\text{সময়} \times \text{গাঢ়তা}}$$

অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে,  $k_2$ -র মাত্রা হইল (গাঢ়তা, সময়-এর অন্তোৎক, অর্থাৎ প্রচলিত একক অনুযায়ী লিটার/মোল  $\times$  সেকেন্ড)।

$k_2$ -র ভৌত তাৎপর্য (Physical Significance of  $k_2$ ) : (ক) অথবা (খ) সমীকরণে বিকারক পদার্থসমূহের গাঢ়তা  $c$ -কে যদি একক ধরা হয়, অর্থাৎ  $c = (a-x) = (b-x) = 1$ , তাহা হইলে আমরা পাই :

$$k_2 = \frac{d\lambda}{dt} = \text{বিশোজন-হার} \quad (c = 1)$$

অর্থাৎ, বিকারকসমূহের গাঢ়তা একক হইলে বিশোজন-হারের মান হইবে  $k_2$ ।

অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এক সেকেন্ড সময়-বিস্তারের মধ্যে গাঢ়তায় মান

১ মোল/লিটার-এ স্থির অপরিবর্তিত রাখিলে এই এক সেকেন্ড সময়ে যত মোল পরিমাণ পদার্থ বিয়োজিত হইবে তাহার মান  $k_2$ -এর সমান।

অর্ধ-বিয়োজনকাল (Half decomposition Period) : ২০.৬ নং সমীকরণে  $x = a/2$  বসাইলে সহজেই দেখা যায় যে,  $t_{1/2} = 1/ak_2$ , অর্থাৎ দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ-বিয়োজনকাল প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বাস্তবানুপাতিক। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, এক-ক্রম বিক্রিয়া ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার  $k$ -র একক ও অর্ধ-বিয়োজনকাল উভয়ই সম্পূর্ণ বিভিন্ন।

### অধ-বিয়োজনকাল

নাইট্রাস অক্সাইডের বিয়োজন		ফসফিনের বিয়োজন	
প্রাথমিক চাপ	অর্ধ বিয়োজন কাল (সেকেন্ড)	প্রাথমিক চাপ	অর্ধ বিয়োজনকাল (সেকেন্ড)
296	255	707	84
139	470	79	84
52.5	800	37.5	83

ফসফিনের এক-ক্রম বিয়োজন  $\text{PH}_3 \rightarrow \text{PH}_2$  নাইট্রাস অক্সাইডের দ্বি-ক্রম বিয়োজনের  $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + (\text{O}_2)$  ক্ষেত্রে বিভিন্ন প্রাথমিক চাপের জন্য অধ-বিয়োজনকালের মান উল্লিখিত সারণীতে প্রদত্ত হইয়াছে। তালিকাটি হইতে স্পষ্টতঃ দেখা যাইতেছে যে, এক-অণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধ-বিয়োজনকালের মান সবদাই দ্রবক, কিন্তু দ্বি-অণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের 'অথবা' চাপের 'বাস্তবানুপাতিক'।

দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ : গ্যাসীয় অবস্থায়  $\text{H}_2$  দ্রবণ মাধ্যমে দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার সহ উদাহরণ এ পর্যন্ত আবিষ্কৃত হইয়াছে। ইহাদের মধ্যে কোন কোন বিক্রিয়া দ্বি-অণবিক, অর্থাৎ উহাদের দ্বি-ক্রম, দ্বি-অণবিক সর্বল বিক্রিয়াক্রমে গণ্য করা যাইতে পারে। এই ধরনের বিক্রিয়ার কয়েকটি উদাহরণ নিয়ে প্রদত্ত হইল।

বিক্রিয়াজোয়ী	দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ	গতীয় বৈশিষ্ট্য	ক্রিয়াকরণ শক্তি কিলো- ক্যালোরি/মোল
		দ্বি-ক্রম দ্বি-অণবিক	
	গ্যাসীয় অবস্থায় : -		
(১) বিয়োজন	(ক) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	"	24.0
	(খ) $2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	"	26.9
	(গ) $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	"	23.6

(ii) প্রতিস্থাপন	(ক) $H + D_2 \rightarrow HD + D$	..	75
	(খ) $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	..	55
(iii) দ্বি-অণু গঠন	(ক) $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ ডিউটাউইড-ইথেন $\rightarrow$ দ্বি-অণু করণ যোগ্য যঃ	..	255
(i) প্রতিস্থাপন	(ক) $I + CH_3Br \rightarrow CH_3I + Br$	..	18.2
	(খ) $OH \cdot + CH_3I \rightarrow CH_3OH + I$	..	22.2
(ii) সংযোগীকরণ	(ক) $(C_6H_5)_3N + C_2H_5Br$ $(C_6H_5)_3N$ দ্রবক $\rightarrow$ Quaternary Salt	..	..
(iii) এস্টারের আন্তঃবিভাজন	(ক) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow$ $CH_3COO^- + C_2H_5OH$	দ্বি-ক্রম	11.2

এস্টারের আন্তঃবিভাজন দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার একটি বিশিষ্ট উদাহরণ ; বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা এই বিক্রিয়াটির গতিবেগ নির্ধারণপদ্ধতি ১৫৬ পৃষ্ঠায় পূর্বেই আলোচিত হইয়াছে।

এক-ক্রম ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার তুলনা (Comparison of First and Second-Order Reaction) : এক-ক্রম ও দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার প্রধান প্রধান বৈশিষ্ট্যসমূহ নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইল।

আপেক্ষিক বিক্রিয়ার ধরণ $k_1$ ও $k_2$	এক-ক্রম বিক্রিয়া	দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া
	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
সময়ের সঙ্গে গাঢ়তা, $c$ -এর পরিবর্তন	$t$ -এর সঙ্গে $\log c$ সরল- রৈখিকভাবে বৃদ্ধি পায়	$t$ -এর সঙ্গে $\frac{1}{c}$ সরলরৈখিক- ভাৱে বৃদ্ধি পায়
$k_1$ ও $k_2$ -র মাত্রা	(সময় <sup>-১</sup> ) গাঢ়তায় উপর নির্ভর করবে না	(সময় <sup>-১</sup> গাঢ়তা <sup>২</sup> ) গাঢ়তায় অন্যান্যের উপর নির্ভরশীল
অর্ধ-বিয়োজনকাল, $T_{1/2}$	গাঢ়তায় প্রাথমিক মানে উপর নির্ভর করবে না	গাঢ়তায় প্রাথমিক মানে বাস্তবসুপাটিক

ত্রি-ক্রম বিক্রিয়া (Third-Order Reactions) : যে ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ায় তিনটি বিভিন্ন ধরণের অণু অংশগ্রহণ করে, তাহার সমীকরণ নিম্নরূপ :

$$+ \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$$

এই সমীকরণে  $a$ ,  $b$  ও  $c$  হইল বিকারক তিনটির প্রাথমিক গাঢ়তা, এবং  $t$  সময়ে উহাদের প্রত্যেকটির যত মোল পরিমাণ বিয়োজিত হয় তাহা হইল  $x$ । বিকারক



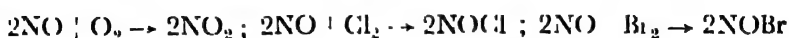
তিনটির প্রাথমিক গাঢ়ত্ব যদি সমান হয় (অর্থাৎ,  $a = -b = c$ ), তাহা হইলে আমরা পাই :

$$+\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$$

এই সমীকরণটিকে সমাকলিত করিলে পাইয়া যায় :

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad \dots \quad \dots \quad (20.8)$$

গ্যাসীয় অবস্থায় ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার সুপরিচিত উদাহরণ হইল নাইট্রিক অক্সাইডের (NO) সহিত অক্সিজেন ( $O_2$ ) বা ক্লোরিন ( $Cl_2$ ) বা ব্রোমিনের ( $Br_2$ ) বিক্রিয়া, অথবা মুক্ত পরমাণুর পুনর্মিলন ঘটিত কোন কোন বিক্রিয়া, যথা :

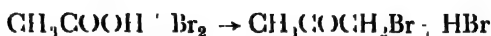


শেষোক্ত ধরনের বিক্রিয়ার পরমাণুসমূহের পুনর্মিলনকালে যে অত্যধিক পরিমাণ শক্তি উদ্ভূত হয় তাহা অপসারণের জন্য কোন 'তৃতীয় বস্তু' (third body) M-এর উপস্থিতি প্রয়োজন হইয়া থাকে। সাধারণতঃ প্রতি দশ ডিগ্রী তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়ার গতিবেগ দুইগুণ হইতে তিনগুণ পর্যন্ত বৃদ্ধি পাইলেও ' $NO + O_2 \rightarrow NO_2$ ' ও ' $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$ ' বিক্রিয়া দুইটির বৈশিষ্ট্য এই যে, উভ্যদের ক্ষেত্রে তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়ার গতিবেগ হ্রাসপ্রাপ্ত হয়।

স্ট্যানাস কোরাইড ও ফেরিক রোরাইড দ্রবণের পারস্পরিক জারণ-বিজারণ (Redox) বিক্রিয়াটি ( $SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$ ) দ্রবণে ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ। বিক্রিয়াটি সম্ভবতঃ জটিল ধরণের, সুতরাং ইহাকে কোন ক্রমেই ত্রি-আণবিক বলা চলে না।

সাধারণভাবে বলা যাউতে পারে, ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ নিতান্তই স্বল্প এবং বস্তুতঃপক্ষে উল্লিখিত বিক্রিয়াগুলি ত্রি-ক্রম হইলেও প্রকৃত ত্রি-আণবিক বিনা সে সম্পর্কে অনেক রসায়নবিদই সন্দেহ প্রকাশ করেন। ইহার কারণ, তিন বা ততোধিক অণুর একই সঙ্গে পারস্পরিক সংঘর্ষে লিপ্ত হইবার সম্ভাবনা এতই কম যে প্রকৃত ত্রি-আণবিক বিক্রিয়ার সম্ভাব্যতা নিতান্তই নগণ্য। আধুনিক মতবাদ এই যে, কোন বিক্রিয়া যতই জটিল প্রকৃতির হউক না কেন উহা প্রকৃতপক্ষে বিভিন্ন গতিবেগ-বিশিষ্ট কয়েকটি মৌলিক (পৃঃ ৪৬৪) দ্বি-আণবিক ও এক-আণবিক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি মাত্র।

**শূন্য-ক্রম ও ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়া (Zero-Order and Fractional Order Reactions) :** কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ গাঢ়ত্বের শূন্য ঘাতের সমানু-পাতিক হইলে, অর্থাৎ বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক ( $dc/dt = \text{ধ্রুবক}$ ) ও গাঢ়ত্ব-নিরপেক্ষ হইলে উহাকে শূন্য-ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই ধরণের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে  $t$ -এর আপেক্ষিকে  $c$ -কে বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক লেখ পাওয়া যাইবে। নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে অ্যাসিটোনের সঠিত ব্রোমিনের সংযোগ বিক্রিয়াটি.



ব্রোমিনের আপেক্ষিকে শূন্য-ক্রম, কারণ ব্রোমিনের গাঢ়ত্ব মোটামুটি যথেষ্ট পরিবর্তিত করিলেও উহা দ্বারা বিক্রিয়াটির গতিবেগ বিশেষ প্রভাবিত হয় না।

যে-কোন বিক্রিয়ার ক্রম যে শূন্য অথবা কোন পূর্ণসংখ্যা হইতে হইবে তাহা নহে, এমন অনেক বিক্রিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে যাহাদের ক্রম ভগ্নাংশিক। এই ধরণের ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়ার অতি সুপরিচিত ও ভাষিক বিচারে অতি গুরুত্বপূর্ণ একটি উদাহরণ হইল অর্থো-হাইড্রোজেনের প্যারা-হাইড্রোজেনে রূপান্তর; পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটির ক্রম  $\frac{3}{2}$ । ভগ্নাংশিক-ক্রম বিক্রিয়াসমূহ সাধারণতঃ পরমাণু বা মক্ত-মূলকের মাধ্যমে সংঘটিত হয়।

**বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় পদ্ধতি (Determination of the Order of a Reaction) :** বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয়ের বহু বিভিন্ন পদ্ধতি আছে ; যথা :

(ক) **সমীকরণ প্রয়োগমূলক পদ্ধতি (Application of the Formula) :** এই পদ্ধতিতে পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদিকে বিভিন্ন ধরণের বিক্রিয়ার সমীকরণে প্রয়োগ করা হয় এবং কোন সমীকরণটির ব্যবহারে আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার,  $k$ -র ধ্রুবক মান পাওয়া যায় তাহা লক্ষ্য করা হয়। এই পদ্ধতিটির ব্যবহারিক প্রয়োগ কিছুটা সীমিতকর এবং কোন কোন বিক্রিয়া এমন জটিল প্রকৃতির হইয়া থাকে যে পূর্বে উল্লিখিত সরল সমীকরণগুলির কোনটির সাহায্যেই  $k$ -র ধ্রুবক মান পাওয়া যায় না।

(খ) **লেখচিত্র-ভিত্তিক পদ্ধতি (Method of Graphing) :** এই পদ্ধতিতে পূর্বে প্রতিপন্ন নিম্নলিখিত তথ্যাদির সাহায্য লওয়া হয় :

(১) এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,  $t$ -এর মান বৃদ্ধির সঙ্গে  $\log c$ -এর মান সরলরৈখিকভাবে হ্রাস পায় (অর্থাৎ,  $t$ -এর আপেক্ষিকে  $\log c$ -কে বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক লেখচিত্র পাওয়া যায় যাহার ঢালের মান ঋণাত্মক ( $-2.303/k_1$ ))

(ii) দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,  $t$ -এর মান বৃদ্ধির সঙ্গে  $1/c$ -এর মান সরল-রৈখিকভাবে বৃদ্ধি পায় এবং উহাদের পারস্পরিক লেখচিত্রের ঢাল  $= k_2$ ।

(iii) ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,  $t$  ও  $1/c^2$ -এর পারস্পরিক লেখচিত্রটি সরলরৈখিক প্রকৃতির হয়। থাকে এবং উহার ঢাল  $= 2k_3$ ।

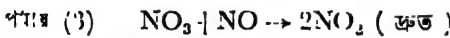
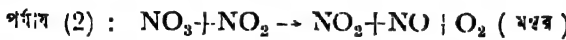
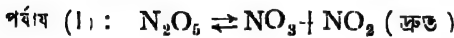
(গ) সম-ভগ্নাংশিক পদ্ধতি (Method of Equifractional Parts) : এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে মোট বিক্রিয়ার কোন নির্দিষ্ট ভগ্নাংশ, ধবা যাক, অর্ধাংশ নিষ্পন্ন হইবার জন্য প্রয়োজনীয় সময় পরিমাপ করা হয়। এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই ‘অর্ধ-বিয়োজনকাল’ ধ্রুবক হইবে, দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বাস্তানুপাতিক হইবে, ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহা প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বর্গের বাস্তানুপাতিক হইবে, ইত্যাদি।

(ঘ) বিচ্ছিন্নকরণ পদ্ধতি (Method of Isolation) : এই পদ্ধতিতে কোন একটি বিকারকের গাঢ়ত্ব ক্রমান্বয়ে পরিবর্তন করিয়া বিক্রিয়া-হারের উপর উহার প্রভাব লক্ষ্য করা হয় এবং এইরূপ পরীক্ষাকালে অগ্ৰাণ্ড বিকারকসমূহকে এত অধিক গাঢ়ত্ববিশিষ্ট অবস্থায় রাখা হয় যাহাতে বিক্রিয়াকালে উহাদের গাঢ়ত্বের বিশেষ কোন পরিবর্তন না ঘটে। উদাহরণস্বরূপ,  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$  বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, অত্যধিক পরিমাণ ফেরিক ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে এই বিক্রিয়াটির গতিবেগ স্ট্যানাস ক্লোরাইডের গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক এবং অভিরুদ্ধ পরিমাণ স্ট্যানাস ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া-হার ফেরিক ক্লোরাইডের গাঢ়ত্বের বর্গের সমানুপাতিক হইয়া থাকে। সুতরাং এই বিক্রিয়াটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া। এই পদ্ধতিটির ব্যবহার ইদানীং বহুলাংশে হ্রাস পাইয়াছে, কারণ পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে অগ্ৰাণ্ড পদার্থ, বিশেষতঃ তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থের অত্যধিক গাঢ়ত্বের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া-হারের পরিবর্তন স্বাভাবিক অবস্থায় অনুরূপ পরিবর্তন হইতে যথেষ্ট ভিন্ন হইতে পারে।

বিক্রিয়া নিষ্পন্ন হইবার অন্তর্ধান (Mechanism of Reactions) : রাসায়নিক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে যে-সকল বিক্রিয়াকে অভ্যন্তর সরল বলিয়া মনে হয় তাহাদের অনেকের ক্ষেত্রেই দেখা যায়, রাসায়নিক সমীকরণটি যদিও এক-পর্যায়, বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে এক-পর্যায়ী পথে নিষ্পন্ন হয় না। অর্থাৎ একরূপ বিক্রিয়া জটিল বিক্রিয়া শ্রেণীভুক্ত এবং ইহার একের অধিক পর্যায়ক্রমিক ধাপে নিষ্পন্ন হয়। প্রত্যেক ধাপকে মৌলিক বিক্রিয়া বলা হয় ও ধাপ সমষ্টিকে স্বরূপ বা অন্তর্ধান (mechanism) বলা হয়। কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার অন্তর্ধান (mechanism)

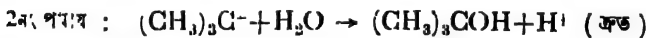
নির্ণয় করাই রাসায়নিক গতিবিদ্যার মূল উদ্দেশ্য। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, বিক্রিয়াটির হার পর্যায়ক্রমিক অন্তর্বর্তী বিক্রিয়াগুলির মধ্যে যে বিক্রিয়াটি মন্থরতম তাহার উপর নির্ভর করে। নিয়ে কয়েকটি উদাহরণ আলোচনা করা হইল।

(i)  $N_2O_5$ -এর বিয়োজনঃ দীর্ঘকাল যাবৎ রাসায়নিকবিদগণের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, এই বিক্রিয়াটি এক-ক্রম এবং-আণবিক বিক্রিয়া, অর্থাৎ মৌলিক বিক্রিয়া। কিন্তু ইদানিং প্রমাণ করা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে জটিল, অর্থাৎ একাধিক পর্যায়ক্রমিক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি, যথা--

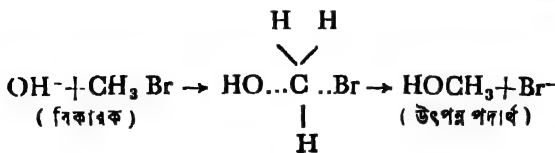


গতীয় বিচারে দেখা যায় যে, মোট বিক্রিয়াটি  $N_2O_5$ -এর আপেক্ষিকে এক-ক্রম।  $N_2O_5$ -এব এইরূপ পর্যায়ক্রমিক বিয়োজনক্রিয়া অন্যান্য পরীক্ষামূলক তথ্যাদির সহিতও সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ (যথা, চাপ পরিবর্তনের প্রভাব, NO যুক্ত করিবার প্রভাব, ইত্যাদি)।

(ii) টারশিয়ারী বিউটাইল ক্লোরাইডের আদ্র-বিয়োজনঃ সামগ্রিক বিক্রিয়াটি  $[(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-]$  নিম্নলিখিত দুইটি পর্যায়ের সমষ্টি; ইহাদের মধ্যে 1নং পর্যায়টি মন্থরগতি বলিয়া মোট বিক্রিয়াটির হার উহা দ্বারা স্থিরীকৃত হয় এবং উল্লিখিত আদ্র-বিয়োজন ক্রিয়াটি গতীয় বিচারে এক-ক্রম হইবার ইচাই মূল কারণ।



(iii) দ্বি-ক্রম প্রতিস্থাপন বিক্রিয়াঃ  $S_N2$  বিক্রিয়া নামে পরিচিত এই ধরনের বিক্রিয়া প্রকৃতপক্ষে মৌলিক বিক্রিয়া যাহা কোন সুনির্দিষ্ট অন্তর্বর্তী অস্থায়ী জটিল যৌগের (transition complex) মাধ্যমে একটিমাত্র পর্যায়ে নিষ্পন্ন হয়। মিথাইল ব্রোমাইডের আদ্র-বিয়োজন এই ধরনের বিক্রিয়ার একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণঃ



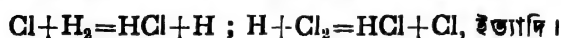
( অন্তর্বর্তী জটিল-যোগ )

(iv) বায়ৱনিক গতিবিদ্যা সংক্রান্ত গবেষণার ভিত্তিতে ইদানীংকালে প্রমাণিত হইয়াছে যে,

$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  মিশ্রণ দ্বারা যেদিন ও অন্যান্য অনুরূপ যৌগের নাইট্রেশন বিক্রিয়ার নাইট্রোনিয়াম আয়ন,  $\text{NO}_2^+$ -এর ভূমিকাই সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ :



**শৃঙ্খল-বিক্রিয়া (Chain Reactions) :** যে সকল বিক্রিয়া একাধিক পর্যায়ক্রমিক স্ব-নির্ভর প্রক্রিয়ার মোট সমষ্টি তাহাদের শৃঙ্খল-বিক্রিয়া বলা হয়। হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের রাসায়নিক সংযোগ ইহার প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত।



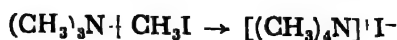
অভিকায় পলিমার অণু গঠন (polymerisation) ও বিস্ফোরণ (explosion) শৃঙ্খল-বিক্রিয়ার উদাহরণ ; শেষোক্ত বিক্রিয়াটি প্রাথমিক-যুক্ত শৃঙ্খল-গঠন প্রক্রিয়ার নিম্নপন্ন হয়।

**জটিল বিক্রিয়া (Complex Reactions) :** উপরে বিভিন্ন ধরণে যে-সকল বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে অধিকাংশ বাস্তব বিক্রিয়াই প্রকৃতপক্ষে ঠিক সেইভাবে ঘটে না। নিম্ন-লিখিত বিভিন্ন কাবণে জটিলতার উদ্ভব হয় :—(i) দিপবীতমুখী বিক্রিয়া, (ii) ক্রমাগতী বিক্রিয়া (consecutive reactions), (iii) পাব-বিক্রিয়া, এবং, (iv) আবেশ-কাল (period of induction)

**আবেশ-কাল (Period of Induction) :** কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যায়, বিকারকসমূহকে উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থার একত্রিত করা হইলেও বিক্রিয়াটি সঙ্গে-সঙ্গেই আরম্ভ হয় না। প্রারম্ভিক অবস্থায় কিছু সময়ের জন্য বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ অচল অবস্থায় থাকে বলিয়া মনে হয় এবং এই সময়ের পর বিক্রিয়াটি স্বাভাবিক গতিবেগে অগ্রসর হয়। প্রাথমিক অবস্থায় যে স্বল্প সময়ের পর কোন বিক্রিয়া শুরু হয় তাহাকে আবেশ-কাল বলে। সকল বিক্রিয়াতে আবেশ-কাল প্রয়োজন হয় না ; কোন কোন বিক্রিয়াতেই কেবল আবেশ-কালের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। সূর্যালোকের উপস্থিতিতে হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের পারস্পরিক সংযোগে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড গঠনকালে আবেশ-কালের অস্তিত্ব সর্বপ্রথম লক্ষ্য করা গিয়াছিল। সাধারণতঃ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া ও অভিকায় পলিমার অণু গঠন সংক্রান্ত বিক্রিয়াদিতে প্রায়শঃই আবেশ-কাল প্রয়োজন হইয়া থাকে। বিকারক মিশ্রণে অবিগৃহীতরূপে কোন স্বাভাবিক অনু-ঘটকের উপস্থিতি দূরীভূত করিবার জন্য, অথবা কোন অন্তর্বর্তী সক্রিয় জটিল যৌগ ধীরে ধীরে গঠন করিবার জন্যই আবেশ-কালের প্রয়োজন।

**বিক্রিয়ার গতিবেগের উপর দ্রাবকের প্রভাব (Influence of Solvents on Reaction Speed) :** 1887 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মেনস্চুটকিন (Menschutkin) বহু বিভিন্ন দ্রাবকে ট্রাইমিথাইলঅ্যামিন ও মিথাইল আয়োডাইডের পারস্পরিক

বিক্রিয়ার কোর্সটাবনারী অ্যামোনিয়াম আক্সোডাইড উৎপাদনের বিভিন্ন গতীয় বৈশিষ্ট্য সম্পর্কে গবেষণা করেন :



তিনি লক্ষ্য করেন যে, দ্রাবকভেদে বিক্রিয়ার গতিবেগকে সহস্র গুণেরও অধিক বৃদ্ধি বা হ্রাস করা সম্ভব (তালিকা দ্রষ্টব্য)। কেবলমাত্র দ্রাবক পরিবর্তন করিয়া বিক্রিয়া-হারের যে যথেষ্ট মাত্রার পরিবর্তন সম্ভব তাহা বিভিন্ন দ্রাবকে ইথাইল অ্যালকোহল ও অ্যাসেটিক অ্যান্‌হাইড্রাইডের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রাপ্ত নিম্নলিখিত তথ্যাদি (তালিকা দ্রষ্টব্য) হইতেও সহজেই বুঝা যায়।

দ্রাবক	100°C তাপমাত্রায় টাই- ইথাইল অ্যামিন ও ইথাইল অ্যাক্সোডাইডের বিক্রিয়া $k_2$	50°C তাপমাত্রায় অ্যাসেটিক অ্যান্‌হাইড্রাইড ও ইথাইল অ্যালকোহলের বিক্রিয়া $k_2$
ক্লোরেন	0.0119	0.00018
বক্সিন	0.0046	0.0058
ক্রোমোবেতিন	0.0053	0.023
অ্যানিসোল	0.0029	0.043
বেঞ্জাইল অ্যালকোহল		0.133

দ্রাবক পরিবর্তনে বিক্রিয়া-হার কেন পরিবর্তন হয় তাহা অদ্যাপি সন্তোষজনক ভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয় নাই। কোন কোন বিজ্ঞানীর মতে বিক্রিয়ার গতি-বেগ নিয়ন্ত্রণে দ্রাবকের তড়িৎ-মাধ্যম ধ্রুবক (Dielectric Constant)-এর কার্যকরী ভূমিকা রহিয়াছে। অবশ্য এই ধরণের কোন সরল তত্ত্ব বিশেষ গ্রহণযোগ্য নহে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে,  $\text{N}_2\text{O}_5$ -এর বিয়োজনক্রিয়ার গতিবেগ দ্রাবক পরিবর্তনের উপর বিশেষ নির্ভর করে না এবং উহা গ্যাসীয় অবস্থায়  $\text{N}_2\text{O}_5$ -এর বিয়োজন-হারের প্রায় সমান।

বিক্রিয়া-হারের উপর তাপমাত্রার প্রভাব : সক্রিয়করণ-শক্তি (Effect of Temperature on Reaction Speed : Energy of Activation) : তাপমাত্রা বৃদ্ধি করিলে বস্তুতঃপক্ষে প্রায় সকল বিক্রিয়াই গতিবেগ বৃদ্ধি পায়। বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে গতিবেগ বৃদ্ধির হার অবশ্য বিভিন্ন, কিন্তু সাধারণভাবে 10°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়া-হার দ্বিগুণ হইতে তিনগুণ পর্যন্ত, এমন কি অনেক ক্ষেত্রে আরও বেশী মাত্রার বৃদ্ধি পায়।

লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, আর্হেনিয়াস সমীকরণ নামে পরিচিত নিম্নলিখিত

সমীকরণটি বিক্রিয়া-হারের উপর তাপমাত্রার প্রভাব বহু ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রকাশ করে। আরহেনিয়াস সমীকরণটি নিম্নরূপ :

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \dots \quad \dots \quad (20.9)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \log_e k = \log_e A - \frac{E}{RT} \quad \dots \quad \dots \quad (20.10)$$

এই সমীকরণে  $k$  হইল  $T$  চব্ব তাপমাত্রায় কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ-ধ্রুবক এবং  $A$  ও  $E$  দুইটি ধ্রুবক রাশি ;  $A$  ধ্রুবকটিকে বলা হয় কম্পাংক গুণক (frequency factor) এবং  $E$  ধ্রুবকটিকে বলা হয় বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ-শক্তি। তাপমাত্রার সহিত সাম্যধ্রুবকের পরিবর্তন-নির্দেশক সমীকরণের (14.20 নং সমীকরণ) সহিত উল্লিখিত সমীকরণটির অ-পাতসাদৃশ্য লক্ষণীয়।

উল্লিখিত সমীকরণটি হইতে বুঝা যায় যে, যে-কোন বিক্রিয়ার  $\log_e k$ -এর

মানকে  $1/T$ -এর অংশক্ষেপে বিন্দু-

পাত করিলে একটি সরলবৈধিক

লেখচিত্র পাওয়া যাইবে এবং উহার

ঢাল হইবে  $-E/2.303 R$  (103 নং

চিত্র)। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই ইহা

বাস্তব তথ্যাদির সহিত সঙ্গতিপূর্ণ

বলিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে। উল্লিখিত

সমীকরণটি হইতে উপরন্তু ইহাও

বুঝা যায় যে, অণুগত বিষয়সমূহ

পরস্পর অভিন্ন হইলে যে বিক্রিয়ার

সক্রিয়করণ-শক্তি (15) অধিক তাহার

গতিবেগ অপেক্ষাকৃত ক্ষুদ্র, কিন্তু

তাপমাত্রা-গুণাংকের মান অপেক্ষা-

কৃত বেশী। প্রতিমোল গ্যাসের গড় শক্তি অপেক্ষা যে পরিমাণ অধিক

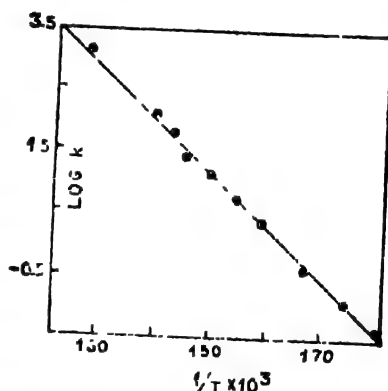
শক্তি থাকিলে অণুগুলি বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করিবার উপযুক্ত হইয়া

তাহাই সক্রিয়করণ-শক্তি (পরবর্তী অনুচ্ছেদে প্রদেয়)। যে সকল

বিক্রিয়াতে প্রাইমারী বোজ্যতা-বন্ধন বিভাজিত বা গঠিত হয় তাহাদের ক্ষেত্রে

সক্রিয়করণ-শক্তির মান সাধারণতঃ মোল প্রতি 20,000 হইতে 60,000 ক্যালরি

হইয়া থাকে।



[চান  $E$ -এর সমাপেক্ষা]

Fig. 103 —  $1/T$ -এর অপেক্ষাতে  $\log k$ -এর  
লেখচিত্র ( $N_2O_5$  বিশ্লেষণ)

## বিক্রিয়া-হারের তত্ত্ব (Theory of Reaction Rate)

**প্রাথমিক আলোচনা (Preliminary Considerations) :** যে-কোন বিক্রিয়ার A ও E-ব মান (209 নং সমীকরণ) গণনা দ্বারা তাত্ত্বিকভাবে নির্ধারণ কবাই বিক্রিয়া-হার সংক্রান্ত যে-কোন তথ্যের মূল উদ্দেশ্য। এ পর্যন্ত যে-সকল তথ্য উদ্ভাবিত হইয়াছে তাহাব কোনটি দ্বারা এই উদ্দেশ্য পূরাপূরি পূর্ণ হইয়াছে না। A ও E-ব পরীক্ষালব্ধ মান ব্যাখ্যা করিবার জন্য সাধারণতঃ দুই ধরনের তাত্ত্বিক পদ্ধতিব আশ্রয় লওয়া হয়। প্রথম তত্ত্বটি সংঘর্ষ তত্ত্ব (Collision theory) নামে পরিচিত এবং উক্ত মূল ভিত্তি হইল গ্যাসের গভীর তত্ত্ব; দ্বিতীয় তত্ত্বটিকে বলা হয় পরম বিক্রিয়া-হার তত্ত্ব বা অন্তর্বর্তী জটিল অবস্থা তত্ত্ব (Theory of absolute reaction rate or Transition state theory) এবং এই তত্ত্বটি কাসার্টার বলবিজ্ঞান উপর ভিত্তি স্থাপিত। নিম্নে এই তত্ত্ব দুইটি অতি সংক্ষেপে আলোচনা করা হইয়াছে।

এই ক্ষেত্রে উল্লেখ করা প্রযোজন যে, বিক্রিয়া-হারের সহিত বিক্রিয়া-তাপ বা সামান্যতঃ অবস্থান, অর্থাৎ 'স্টেট'-মূল মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের কোনরূপ সম্পর্ক নাই। উদাহরণ এই যে, আলোক-সক্রিয় (dextro-or laevo-rotatory) বিভিন্ন জৈব যৌগের বেসমিক (racemic) মিশ্রণে পরিণত হওয়ার হারের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য থাকিলেও উক্তদের সকলের ক্ষেত্রেই বিক্রিয়া-তাপ ও মুক্ত-শক্তির পরিবর্তন একইরূপে হইবে। বিক্রিয়ার দ্রুতগতির ও বাধাবর্তী সমাবধানী উপস্থিতির সম-অণবিক মিশ্রণ উৎপন্ন হয় (অর্থাৎ,  $K = 1$ ;  $\therefore -\Delta G = RT \ln K = 0$ )। সুতরাং, বিক্রিয়া হার ব্যাখ্যায় তাপগতীয় পরিবর্তন ফলপ্রসূ হইবার সম্ভাবনা খুবই কম।

**বিক্রিয়া-হারের সংঘর্ষ তত্ত্ব (The Collision Theory of Reaction Rate) :** ধরা যাক, কোন একটি গ্যাস বোনে পরিমাপযোগ্য হারে বিয়োজিত হইতেছে এবং বিক্রিয়াটি দ্বি-আণবিক। সুতরাং ইহা মনে করা স্বাভাবিক যে দুইটি অণুর সংঘর্ষের ফলেই বিয়োজন ঘটিতেছে। কিন্তু এরূপ ধারণার একটি অসুবিধা আছে। গ্যাসের গভীর তত্ত্বের ভিত্তিতে যদি প্রতি সেকেন্ডে গ্যাসীয় অণুসমূহের পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা এবং প্রতি সেকেন্ডে বিয়োজিত অণুর সংখ্যা গণনা করা হয় তাহা হইলে দেখা যাইবে যে প্রথমেই সংখ্যাটি শেষোক্ত সংখ্যা অপেক্ষা বহুগুণ বেশী। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, কোন গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে সকল পারস্পরিক সংঘর্ষই রাসায়নিক বিক্রিয়ার সূত্রপাত কবে না, মোট সংঘর্ষের মাত্র সামান্য একটি ভগ্নাংশ বিক্রিয়া ঘটাইতে কার্যকরী হইয়া থাকে। সুতরাং, যে-কোন আণবিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে না; রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিতে হইলে ইহা বাস্তব নিশ্চয়ই অপর কোন শর্ত প্রতিলিপিত হওয়া প্রয়োজন।

“এই শর্তটি কি?”—গ্যাসের গভীর তত্ত্বে এই প্রশ্নের উত্তর নিহিত আছে। যে-কোন গ্যাসে সকল অণুগুলিই রাসায়নিক বিচারে পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন হইলেও



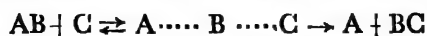
ভৌত ধর্মের বিচারে উহাদের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য বর্তমান। গতিবেগের বন্টন সংক্রান্ত ম্যাক্সওয়েল (পৃঃ ২১) সূত্র হইতে দেখা যায় যে, গ্যাসীয় অণুসমূহের মধ্যে গতিবেগের যথেষ্ট পার্থক্য থাকে; সুতরাং সকল অণুর গতিশক্তি সমান নহে। যে-সকল অণুর গতিশক্তি কোন নির্দিষ্ট নিম্নতম মান অপেক্ষা বেশী কেবলমাত্র তাহাদের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়ার সূত্রপাত হয়। অণুর রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটাইতে হইলে প্রতি মোল গ্যাসের জন্য ন্যূনতম এই যে পরিমাণ শক্তি প্রয়োজন, তাহাকে বলা হয় বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি,  $E$  এবং যে-সকল অণুর শক্তি ইহা অপেক্ষা অধিক তাহাদের বলা হয় সক্রিয় অণু। কেবলমাত্র সক্রিয় অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটয়া থাকে।

গভীর তত্ত্ব হইতে প্রমাণ করা যায় যে, কোন গ্যাসের মোট আণবিক সংঘর্ষেব যে ভগ্নাংশ  $E$  অপেক্ষা অধিক শক্তিসম্পন্ন সক্রিয় অণুসমূহের মধ্যে ঘটে তাহা  $\exp(-E/RT)$ -র সমান। একক গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোন গ্যাসের আণবিক সংঘর্ষের মোট সংখ্যা যদি  $A$  হয়, তাহা হইলে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, প্রতি সেকেন্ডে বিয়োজিত অণু-সংখ্যা (সাহা  $k$ -র সমান) হইবে—

$$k = A e^{-E/RT}$$

এই সমীকরণে  $A$  ও  $E$  যথাক্রমে কম্পাংক গুণক ও সক্রিয়করণ-শক্তি। এই ভাবে সংঘর্ষ তত্ত্বেব সাহায্যে বিক্রিয়া-হাদের সাধারণ সমীকরণটি (209 নং সমীকরণ) প্রতিপন্ন করা যায়। উপরের যুক্তি অবশ্য দ্বি-আণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, কারণ সংঘর্ষ একটি দ্বি-আণবিক ক্রিয়া। এক-আণবিক ক্ষেত্রে এই তত্ত্বের পরিবর্তন প্রয়োজন। তাহা আমরা এই প্রাথমিক পুস্তকে আলোচনা করিব না।

অন্তর্বর্তী অবস্থা তত্ত্ব (Transition State Theory) : ধরা যাক, বিক্রিয়াটি হউল  $AB + C \rightarrow A + BC$ । এই তত্ত্বের মূল বক্তব্য হইল,  $AB$  ও  $C$  বিকারক দুইটি প্রথমে একটি অন্তর্বর্তী চরম-অস্থায়ী জটিল-যোগ (Transition Complex)  $A \cdots B \cdots C$  গঠন করে যাহা অতঃপর বিয়োজিত হইয়া  $A$  ও  $BC$  উৎপন্ন করে :



(বিকারক) (অন্তর্বর্তী জটিল যোগ) (উৎপন্ন পদার্থ)

অন্তভাবে বলা যাইতে পারে,  $C$  পরমাণুটি  $B$ -এর এত সন্নিবিষ্টে আসিতে বাধ্য হয় যে  $B$  পরমাণুটি কোন পরমাণুর সহিত যুক্ত তাহা সুনির্দিষ্টভাবে বলা যায় না। এইরূপ যে অবস্থায়  $B$  পরমাণুটি একই সঙ্গে  $A$  ও  $C$  উভয়ের সহিতই

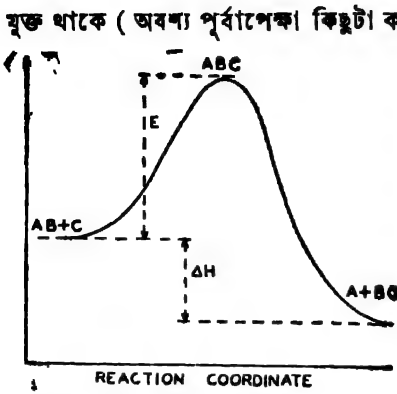


Fig 104—তাপ উৎসারী বিক্রিয়া-ত সক্রিয়করণ-শক্তির পাথলেখ।

অন্তর্বর্তী ABC (মধ্যবর্তী সক্রিয় জটিল যৌগ) অবস্থায় উন্নীত হয়। অতঃপর নিম্নতর স্বাভাবিক শক্তির উৎপন্ন পদার্থে পরিণত হয়। যেহেতু  $AB + C \rightleftharpoons A \cdot B \cdot C$  একটি পরাবর্ত্য গতির সাম্যাবস্থা (পৃঃ ৩০১) সেহেতু সক্রিয় জটিল যৌগটি মোট (net) যে হারে গঠিত হইবে মোট বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ মান তাহার সমান হইবে।

একটি স্থূল ভৌত তুলনার সাহায্যে সক্রিয়করণ শক্তির ধারণা অপেক্ষাকৃত সহজে বুঝা যাইতে পারে। একটি বলকে এক উপত্যকা হইতে তপব কোন উপত্যকায় স্থানান্তরিত করিতে হইলে উপত্যকায় যে পর্বতশৃঙ্গ দ্বারা পরস্পর হইতে বিচ্ছিন্ন, বলটিকে প্রথমে তাহার শীর্ষে তুলিতে হইবে। উপত্যকা দুইটির তলের পার্থক্য বিক্রিয়া-তাপের সহিত তুলনীয় এবং উপত্যকা ও বিভেদকারী পর্বত শীর্ষের তলের পার্থক্যকে সক্রিয়করণ শক্তির সহিত তুলনা করা যাইতে পারে।  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  বিক্রিয়ার এইরূপ ব্যাখ্যা 104 ও 105 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

এই চিত্র (Fig. 105) হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, অন্তর্বর্তী অবস্থায়



Fig. 105—অন্তর্বর্তী অবস্থা তত্ত্ব। (মধ্যবর্তী অবস্থারূপে সক্রিয় জটিল যৌগ)

সকল পরমাণু জোড়ার আন্তঃ-পারমাণবিক দূরত্ব পূর্বাপেক্ষা বৃদ্ধি পায়, কারণ অন্তর্বর্তী জটিল যৌগের পরমাণুগুলির পারস্পরিক বন্ধন অপেক্ষাকৃত শিথিল।

কোয়ান্টাম বলবিদ্যার সাহায্যে এই তত্ত্বের গাণিতিক বিশ্লেষণ করিলে 20.9নং সমীকরণের অনুরূপ একটি সমীকরণ পাওয়া যায়। ইহার অধিক বিস্তারিত আলোচনা এই গ্রন্থেব এক্তিয়ার বহির্ভূত; কিন্তু এই সূত্রে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, বিক্রিয়া-হার ব্যাখ্যায় এই তত্ত্বটির প্রয়োগ উত্তরোত্তর বৃদ্ধি পাইতেছে এবং ইদানীং তত্ত্বটিকে এমনভাবে পরিমার্জিত করা হইয়াছে যাহাতে উহা বহু বিভিন্ন ধরনের ক্ষেত্রেই সঠিকভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে।

### প্রশ্নমালা

1. 'গতিবেগ ধ্রুবক' বলিতে কি বুঝায়? উহার ভৌত তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়া এক ক্রম না দ্বি-ক্রম তাহা কিরূপে সনাক্ত করিবে? গ্যাসীয় অবস্থায় ও দ্রবণ মাধ্যমে এইরূপ বিক্রিয়ার উদাহরণ দাও।

2. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(ক) বিক্রিয়ার ক্রম, (ii) এক-আণবিক বিক্রিয়া, (গ) সক্রিয়করণ-শক্তি।

3. কোন এক-আণবিক বিক্রিয়ায় প্রথম এক মিনিটে যদি শতকরা এক ভাগ পদার্থ বিয়োজিত হয় তাহা হইলে বিক্রিয়া শুরু হইবার প্রথম এক ঘণ্টার পর শতকরা কত ভাগ পদার্থ অবিয়োজিত থাকিবে তাহা গণনা কর। [54.4%]

4. অর্ধ-ক্রম ও ত্রি-অর্ধ-ক্রম বিক্রিয়ার আপেক্ষিক বিক্রিয়া-হার প্রকাশক বাশিটির সমাকলিত রূপটি প্রতিপন্ন কর।

5. এক-আণবিক, দ্বি-আণবিক ও ত্রি-আণবিক, তিনটি বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে গাঢ়ত্বকে মোল/লিটার এককে প্রকাশ করিলে যদি  $k_1 = k_2 = k_3$  হয়, তাহা হইলে গাঢ়ত্বের একক হিসাবে মোল/সি. সি. ব্যবহার করিলে উহাদের সম্পর্ক কিরূপ হইবে?

$$(k_1 = 10^{-3} k_2 = 10^{-6} k_3)$$

6. এক লিটার দ্রবণে এক গ্রাম পরিমাণ কোন একটি পদার্থ (A) দ্রবীভূত আছে এবং এক ঘণ্টায় উহার  $x$  গ্রাম পরিমাণ বিয়োজিত হয়। দ্রবণটিকে লব্ধ করিয়া উহার আয়তন দ্বিগুণ করিলে (i) এক-ক্রম, (ii) দ্বি-ক্রম ও (iii) ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এক ঘণ্টায় বিয়োজনের পরিমাণের কিরূপ পরিবর্তন হইবে?

$$(i) x \quad (ii) \frac{x}{2-x} \quad (iii) 1 + \frac{2(1-x)}{\sqrt{1+2(1-x)^2}}$$

7. এক-ক্রম, দ্বি-ক্রম ও ত্রি-ক্রম, তিনটি বিক্রিয়ার  $k$ -র সংখ্যাগত মান যদি পরস্পর সমান হয় ( $c$ -এর একক = মোল/লিটার), তাহা হইলে কোন বিক্রিয়াটি সর্বাপেক্ষা দ্রুতগতি? গাঢ়ত্বের যে-কোন মানের ক্ষেত্রেই ইহা সঠিক হইবে কিনা তাহা আলোচনা কর।

( $c > 1$  হইলে হার  $k_3 > k_2 > k_1$ ;  $c = 1$  হইলে  $k_3 = k_2 = k_1$ ;  $c < 1$  হইলে  $k_3 < k_2 < k_1$ )

## একবিংশ অধ্যায়

### অনুঘটন

(Catalysis)

**সূচনা (Introduction) :** 1835 খ্রিষ্টাব্দে সুইডিস্ বিজ্ঞানী বার্জেলিয়াস (Berzelius) সর্বপ্রথম লক্ষ্য করেন যে, কোন কোন বিক্রিয়ার গতিবেগ অপর কোন বহিরাগত পদার্থের উপস্থিতিতে যথেষ্ট ত্বরান্বিত হইয়া থাকে, অথচ আপাতদৃষ্টিতে ঐ বহিরাগত পদার্থটি বিক্রিয়ায় স্বয়ং কিছুমাত্র অংশগ্রহণ করে না। বার্জেলিয়াস অনুমান করেন যে, কোন অজ্ঞাত বহুমাত্র শক্তির ফলেই এইকণ ঘটয়া থাকে এবং তিনি এই ঘটনাকে **অনুঘটন (catalysis)** ও এইকণ পদার্থকে **ঘটক** কিংবা **অনুঘটক (catalyst)** নামে অভিহিত করেন। বিজ্ঞানী অস্‌ওয়াল্ড্ অনুঘটকের নিম্নলিখিত সংজ্ঞা দেন : (যে পদার্থের উপস্থিতি কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগকে প্রভাবিত করে, অথচ বিক্রিয়া শেষ হইতে ও রাসায়নিক প্রকৃতির বিচারে যাহার নিজের কোনকণ পরিবর্তন ঘটে না, তাহাকে অনুঘটক বলা হয়।)

এই পুৰাতন সংজ্ঞার একটি গুরুত্বপূর্ণ ত্রুটি হইল এই যে, ইহাতে বিক্রিয়া যাহােই যে সিস্টেমের সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতি এবং অনুঘটক এই অগ্রগতি ত্বরান্বিত কবে না—ইহার কোন উল্লেখ নাই। সুতরাং অস্‌ওয়াল্ডের প্রদত্ত পুৰাতন সংজ্ঞা পরিমার্জিত করিয়া অনুঘটকের নিম্নলিখিত আধুনিক সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। যে পদার্থ কোন নির্দিষ্ট রাসায়নিক বিক্রিয়ার নিজে স্থায়ীভাবে জড়িত না হইয়াও বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থায় উপনীত হওয়ার গতিবেগকে ত্বরান্বিত করে তাহাকে অনুঘটক বলা হয়। বিক্রিয়ার গতিত্বের বিচারে (পৃঃ ৫৭০) বলা যাইতে পারে, অনুঘটকের উপস্থিতি বিক্রিয়াটিকে এমন কোন বিকল্প পথে চালিত করে যাহার সক্রিয়করণ-শক্তি (E) অপেক্ষাকৃত কম।

**সমসত্ত্ব অনুঘটন (Homogeneous Catalysis) :** যেসকল অনুঘটনের ক্ষেত্রে সকল পদার্থগুলিই একই দশায় থাকে তাহাকে সমসত্ত্ব অনুঘটন বলা হয়। এই ধরনের অনুঘটকের অতি পরিচিত উদাহরণ হইল : (ক) সালফার ডাই-অক্সাইডের জারণবিক্রিয়ার নাইট্রিক অক্সাইড বাষ্পের প্রভাব (প্রকোষ্ঠ পদ্ধতি) ; এবং, (খ) হাইড্রোজেন, কার্বন মনোক্সাইড, ইত্যাদির দহনক্রিয়ার অতি স্বল্প পরিমাণ অম্লীয় বাষ্পের প্রভাব। দ্রবণ মাধ্যমে সমসত্ত্ব অনুঘটনের দৃষ্টান্ত হইল

অ্যাসিড-কার অনুঘটন ; যথা, অ্যাসিড অনুঘটকের উপস্থিতিতে ইন্ধুশর্করার অপবর্তন ক্রিয়া এবং মিথাইল অ্যাসিটেটের আদ্র'-বিয়োজন ক্রিয়ার অ্যাসিড ও কার উভয়ের অনুঘটন-প্রভাব।

**অসমসত্ত্ব অনুঘটন (Heterogeneous Catalysis) :** যে ক্ষেত্রে অনুঘটকটি সিস্টেমের পদার্থগুলি অপেক্ষা কোন ভিন্ন দশায় থাকে তাহাকে বলা হয় অসমসত্ত্ব অনুঘটন ; সাধারণতঃ কোন কঠিন পদার্থের সূক্ষ্ম চূর্ণ, অথবা অ্যাসবেস্টেসের যার কোন নিজস্ব পদার্থের উপর এইরূপ সূক্ষ্ম চূর্ণের আন্তরণ অনুঘটক রূপে ব্যবহৃত হয়। ইহা **সংস্পর্শ অনুঘটন (contact catalysis)** নামে পরিচিত এবং বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিতে ইহার গুরুত্ব অপরিসীম (পৃঃ ৫৭৯, তালিকা দ্রষ্টব্য)। আমাদের দেশের কয়েকটি অতি পরিচিত শিল্পভিত্তিক প্রয়োগ হইল : (১) উদ্ভিজ্জ তৈল হইতে বনস্পতি উৎপাদন (নিকেল অনুঘটক) ; (২)  $SO_2$ -এর জারণ ( $V_2O_5$  অনুঘটক, সংস্পর্শ পদ্ধতি) ; (৩) অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ (উদ্যাক সহ বিজারিত লৌহ অনুঘটক, পৃঃ ৩৮) এবং অ্যামোনিয়া জারণ (প্লাটিনাম অনুঘটক)।

**অনুঘটনের শ্রেণীবিভাগ (Types of Catalysis) :** অনুঘটন বিক্রিয়া-সমূহকে সাধারণতঃ চারটি বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে : (ক) ধনাত্মক (Positive) অনুঘটন, (খ) ঋণাত্মক (Negative) অনুঘটন, (গ) স্বয়ং-অনুঘটন (Auto-catalysis) ও (ঘ) আবিষ্ট অনুঘটন (Induced catalysis)।

(ক) **ধনাত্মক অনুঘটন :** যে ক্ষেত্রে অনুঘটকের প্রভাবে বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধি পায়, তাহাকে ধনাত্মক অনুঘটন বলে। পূর্বে অনুঘটন বলিতে কেবলমাত্র এই ধরনের প্রক্রিয়াকেই বুঝানো হইত, এবং এ পর্যন্ত যে-সকল উদাহরণের উল্লেখ করা হইয়াছে তাহা এই শ্রেণীভুক্ত।

(খ) **ঋণাত্মক অনুঘটন :** যে অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়ার গতি মন্দীভূত হয়, তাহাকে ঋণাত্মক অনুঘটক বা মন্দক (negative catalyst or retardar or inhibitor) বলা হয়। এই ধরনের অনুঘটকের দৃষ্টান্ত : বায়ু দ্বারা সালফাইটের জারণক্রিয়া গ্লিসারলের উপস্থিতিতে মন্দীভূত হয় ; ক্লোরোফর্মের জারণে বিষাক্ত ফস্ফিন গ্যাস উৎপাদনে অ্যালকোহলের মন্দক ভূমিকা ; ডিনাইল যৌগের বহুসংখ্যক অণুর পারস্পরিক সংযোগে অভিকার পলিমার অণু গঠন-প্রক্রিয়া অতি দ্রুতমাত্রায় হাইড্রোকুইনোনের উপস্থিতিতে বাধাপ্রাপ্ত হয়।

বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিতে ঋণাত্মক অনুঘটনের গুরুত্ব অপরিসীম। অনেক অস্বাস্থ্য

রাসায়নিক যৌগ কোন উপযুক্ত ঋণাত্মক অনুঘটকের উপস্থিতিতে সংরক্ষণ করা হয়; যথা, অতি স্বল্প পরিমাণ হাইড্রোকুইনোনের সংস্পর্শে ডিনাইল যৌগের স্থায়িত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়; অ্যাসিট্যানিলাইড বা বারবিটউরিক অ্যাসিড তাইড্রোজেন পারক্সাইডের সংরক্ষণে ব্যবহৃত হয়; খাদ্যদ্রব্য সংরক্ষণে এবং রাসায়নিক অবক্ষরোধী পদার্থরূপে (Corrosion inhibitor) সোডিয়াম বেক্সরেটের ব্যবহার, ইত্যাদি।

জারণ-বোধক (anti-oxidant) নামে এক বিশেষ ধরণের ঋণাত্মক অনুঘটক বদার, খাদ্যদ্রব্য, প্লাস্টিক জাতীয় পদার্থ, পেট্রোলিয়াম ও তৈলশিল্পে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ এবং প্রাতি বৎসর কয়েক কোটি টাকা মূল্যের এই ধরণের পদার্থ উৎপাদিত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, ববাবেব স্থায়ী-কাল বৃদ্ধির উদ্দেশ্যে অ্যামিন, থায়োইউ'বরা, ইত্যাদি জারণ-বোধক রূপে ব্যবহৃত হয়; 'পনস্পি' ডি ও কোন কোন তৈলের পচনক্রিয়া বাধের উদ্দেশ্যে 'উহালেন' মথো m-প্রোপাইল গ্যাংগেট, বিউটক্সি আনিসোল, ইত্যাদি যুক্ত করা হয়। শিল্পক্ষেত্রে ঋণাত্মক অনুঘটকের সাপেক্ষে গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ হইল মোটরবৈজ্ঞানিক 'এন্টি-কনক' (Anti-knock)—যে পেলডেটেটাইথাইল বা অ্যাবন পেটাকাবিনলের ব্যবহার। আজকাল অনেক বিজ্ঞানী মনে করেন যে, এইরূপ বিক্রিয়াগুলি প্রকৃতপক্ষে শৃঙ্খল-বিক্রিয়া, এবং ঋণাত্মক অনুঘটক এই বিক্রিয়া-শৃঙ্খল মথো কোন একটি গুরুত্বপূর্ণ পর্যায়কে বিনষ্ট করিয়া বিক্রিয়াটিকে মন্দীভূত করে।

(গ) স্বয়ং-তনুঘটনঃ কোন কোন ক্ষেত্রে দেখা যায় যে, রাসায়নিক বিক্রিয়ার উৎপন্ন পদার্থসমূহের মধ্যে কোন একটি পদার্থ নিজেই ঐ বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে এবং ইহার ফলে বিক্রিয়াটির গতিবেগ ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইতে থাকে। যথা, জল দ্বারা এস্টারের আর্দ্র-বিশ্লেষণক্রিয়া স্বয়ং-অনুঘটনের দৃষ্টান্ত, কারণ, আর্দ্রবিশ্লেষণের ফলে উৎপন্ন অ্যাসিড নিজেই বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে। আর একটি অতি সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল অক্সালিক অ্যাসিড দ্বারা পাবম্যাক্সানেটের বর্ণ-অন্তহিতকরণ বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াটি প্রাথমিক অবস্থায় অত্যন্ত মন্থরগতি থাকে। কিন্তু কিছুক্ষণ অতিবাহিত হইবার পর উহা যথেষ্ট দ্রুত অগ্রসর হয়, কারণ বিক্রিয়ায় উৎপন্ন  $Mn^{++}$  আয়ন নিজেই বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে।

(ঘ) আবিষ্ট অণুঘটনঃ বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা সোডিয়াম সালফাইট ( $Na_2SO_3$ ) দ্রবণ জারিত হয়, কিন্তু এই একই অবস্থায় সোডিয়াম আর্সেনাইট জারিত হয় না। সালফাইট ও আর্সেনাইট দ্রবণের মিশ্রণের মধ্য দিয়া বায়ু চালিত করিলে উভয়েই একই সঞ্চে জারিত হয়, অথচ সিস্টেমে আপাত-উপস্থিত কোন পদার্থই একক ভাবে আর্সেনাইটকে জারিত করিতে পারে না। এই ধরণের বিক্রিয়াকে বলা হয় আবিষ্ট অণুঘটন এবং জারণকালে সালফাইট হইতে কোন ক্ষণস্থায়ী সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ গঠনের ফলেই এইরূপ ঘটনা থাকে।

**অনুঘটনের লক্ষণ (Criteria of Catalysis) :** অনুঘটকের কয়েকটি বৈশিষ্ট্য বিশেষ লক্ষণীয়, যথা—(১) স্বল্প পরিমাণেই কার্যকারিতা।

(২) নিজস্ব নির্লিপ্ততা।

(৩) চলমান বিক্রিয়াকে ত্বরান্বিত করা।

(৪) সাম্যাবস্থার উপর প্রভাবহীনতা।

(৫) অনুঘটনের সর্বব্যাপকতা।

(১) সামান্য পরিমাণ অনুঘটকই বিক্রিয়ার গতিবেগকে যথেষ্ট মাত্রায় পরিবর্তিত করিতে সক্ষম। ইহা অনুঘটনের একটি চমকপ্রদ বৈশিষ্ট্য এবং ইহার অসংখ্য উদাহরণ দেওয়া যায়। একটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল বায়ু দ্বারা সোডিয়াম সালফাইট ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) দ্রবণের জারণ-ক্রিয়ার গতিবেগের উপর কপাচ লবণের প্রভাব ; এই বিক্রিয়ার গতিবেগ অতি সামান্য পরিমাণ কপাচ, এমন কি এক কোটি লিটারে এক ভাগ (0.1 ppm) কপাচের উপস্থিতি দ্বারাও যথেষ্ট উল্লেখযোগ্যভাবে বৃদ্ধি পায়।

(২) বিক্রিয়া অশুদ্ধ ভর ও রাসায়নিক প্রকৃতির বিচারে অনুঘটকটি সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত থাকে। অথবা, ভর অথবা খার্বী রাসায়নিক পরিবর্তনের বিচারে অনুঘটকটি অপরিবর্তিত থাকিলেও উহা রাসায়নিক বিক্রিয়াটিতে অস্থায়ী অন্তর্বর্তী ভাবে অবস্থাই অংশগ্রহণ করে এবং ইহার ফলে অনুঘটকের ভৌত প্রকৃতির পরিবর্তন ঘটিতে পারে।  $\text{KClO}_3$ -র বিয়োজন ক্রিয়ায় অনুঘটকরূপে কঠিন, কেলাসিত  $\text{KMnO}_4$  ব্যবহার করিলে বিক্রিয়া শেষে উহা মুক্ত চূর্ণিত অবস্থায় পাওয়া যায়। অ্যামোনিয়ার জারণক্রিয়ায় অনুঘটকরূপে মৃণ প্লাটিনাম ব্যবহার করিলে কয়েকবার ব্যবহারের পর উহা স্বস্থানে ও চিত্রযুক্ত হইয়া পড়ে।

(৩) অনুঘটক কখনই কোন বিক্রিয়া শুরু করিতে পারে না। অস্ওয়াল্ড এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, অনুঘটক কেবলমাত্র সেই বিক্রিয়াকেই ত্বরান্বিত করিতে সক্ষম যাহা পূর্বে হইতেই মন্থরগতিতে ঘটিতেছে। এই ধারণা অনুযায়ী বলা হইতে পারে, স্বাভাবিক তাপমাত্রাতেই হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের পারস্পরিক বিক্রিয়া অবশ্যই ঘটিতেছে, কিন্তু এইরূপ বিক্রিয়ার হার এত মন্থর যে উহা পরিমাপ করা যায় না ; প্লাটিনাম অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি ত্বরান্বিত হয় মাত্র। এই মতবাদ সত্য হইতেও পারে, কারণ বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, উচ্চ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন প্রকৃতই পরিমাপযোগ্য হারে পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে, কিন্তু তাপমাত্রা হ্রাসের সঙ্গে সঙ্গে বিক্রিয়া-হার অতি দ্রুত হ্রাস পায়। অস্ওয়াল্ড অনুঘটকের সহিত ঘোড়ার পিঠে চাবুকের অথবা মেশিনে তেলের ভূমিকার তুলনা করিয়াছেন।

কোন কোন বিজ্ঞানী এই বিষয়ে ভিন্ন মত পোষণ করেন ; তাঁহাদের মতে স্বাভাবিক ভাণমাত্রায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ ‘অবরুদ্ধ বিক্রিয়া’ (arrested reaction) বা অস্থায়ী সাম্যাবস্থার দৃষ্টান্ত এবং অনুঘটকটিই প্রকৃতপক্ষে বিক্রিয়াটিকে শুরু করিয়া। প্রকৃত সাম্যাবস্থার দিকে অগ্রসর করিয়া দেয়। এই ঐটি বিপরীত মতবাদের মধ্যে কোনটি সঠিক তাহা বিচার করা অত্যন্ত কঠিন— “ইহাকে এমন একটি ক্রীড়াপদ্ধতির সহিত তুলনা করা যাইতে পারে যাহাতে অনুঘটকের ভূমিকা খেলোয়াড়দের উৎসাহদানকারী দর্শকমণ্ডলীর সহিত তুলনীয়, অথবা অনুঘটকে এমন একজন অভ্যাবশ্যকীয় খেলোয়াড় রূপেও গণ্য করা যাইতে পারে যাহাকে ছাড়া খেলাটি অগ্রসর হইয়াই সম্ভব নহে” ।

(৪) অনুঘটক সাম্যাবস্থার প্রতি অগ্রগতির হারকে দ্বিগুণিত করে মাত্র, অন্তিম সাম্যাবস্থার কোনরূপ পরিবর্তন ঘটাইতে পারে না ; অনুঘটক সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়াকে সমান মাত্রায় প্রভাবিত করে। বিক্রিয়ার শেষে অনুঘটক যেহেতু সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত অবস্থায় ফিরিয়া পাওয়া যায় অতএব উহা স্বাভাবিকভাবে সিস্টেমে অবশ্যই কোনরূপ শক্তি সরবরাহ করে না ; সুতরাং বিক্রিয়ার মুক্ত শক্তির পরিবর্তন  $\Delta G^0$ -র মান সম্পূর্ণ অপরিবর্তিত থাকে। যেহেতু, বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার অবস্থান কেবলমাত্র মুক্ত-শক্তি পরিবর্তনের মান দ্বারা স্থিরীকৃত হয় ( $\Delta G^0 = -RT \ln K$ ), অতএব তাপগতীয় নিচায়ে অবশ্যই বলা যাইতে পারে, বিক্রিয়ার প্রকৃত সাম্যাবস্থার অবস্থানের উপর অনুঘটকের কোনকণ প্রভাব নাই, অনুঘটক কেবলমাত্র অপেক্ষাকৃত কম সময়ে বিক্রিয়াটিকে ঐ একই সাম্যাবস্থার উপনীত করে। “যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিবার সম্ভাবনা আছে অথচ ঘটিতেছে না, অনুঘটক তাহা ঘটায়”। সুতরাং “রাসায়নিক বিক্রিয়াকণী কোন জাহাজ যদি অসুবিধাজনক সাম্যক্রমের পাহাড়ে ধাক্কা খায় তাহা হইলে কোন অনুঘটকই উহাকে ভরাডুবির হাত হইতে রক্ষা করিতে পারে না” ।

এই বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উপরোক্ত তথ্যটির সত্যতা পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত হইয়াছে। উদাহরণরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, বাস্তব পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে বায়ু দ্বারা সালফার ডাইঅক্সাইডের জারণক্রিয়ার অনুঘটক হিসাবে প্ল্যাটিনামের আন্তরকণ যুক্ত অ্যাসবেস্টস, বা ফেরিক অক্সাইড বা ড্যানেলিয়াম পেন্টঅক্সাইড, যাহাই ব্যবহার করা হউক না কেন, একই তাপমাত্রায় সালফার ট্রাইঅক্সাইড উৎপাদনের পরিমাণ সকল ক্ষেত্রেই সমান হইয়া থাকে।

সুতরাং, সাম্যক্রমিক  $K$ -এর মান অনুঘটকের উপর নির্ভর করে না। কিন্তু  $K = k_1/k_2$  (পৃঃ ৩০২ ১৪.১ সমীঃ), অর্থাৎ  $K$  হইল গতিবেগ ধ্রুবক দুইটির অনুপাত। অনুঘটক ব্যবহারের ফলে  $k_1$  ও  $k_2$ -র মধ্যে কোন একটির মান পরিবর্তিত হইলে



অপরটিও ঐ একই অনুপাতে পরিবর্তিত হইবে ; এই কারণেই K-র মান স্থির অপরিবর্তিত থাকে। ইহার অর্থ হইল, যদি কোন পদার্থ সম্মুখ বিক্রিয়াটিকে অনুঘটিত করে তাহা হইলে বিপরীত বিক্রিয়াটিও সমান অনুপাতে ঐ পদার্থ দ্বারা অনুঘটিত হইবে। অনুঘটক কখনই সাম্যাবস্থার কোন পদার্থের উৎপাদন মায়া বৃদ্ধি বা হ্রাস করিতে পারে না।

(৫) অনুঘটন ক্রিয়ার সর্বব্যাপকতা ও সুনির্দিষ্ট প্রকৃতি : যে-কোন ধরনের বিক্রিয়াই উপযুক্ত কোন পদার্থের উপস্থিতিতে অবশ্যই অনুঘটিত করা যাইতে পারে। যে-কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই সর্বাধিক কার্যকরী কোন একটি অনুঘটক অবশ্যই আছে, কিন্তু বহু পরীক্ষানিরীক্ষার পরই কেবল উহার সন্ধান পাওয়া যাইতে পারে।

**অনুঘটকের শ্রেণীবিভাগ (Types of Catalysts) :** কোন অনুঘটক কোন ধরনের বিক্রিয়াকে অনুঘটিত করে তাহার ভিত্তিতে অনুঘটকসমূহের শ্রেণী-বিভাগ করা ই আধুনিক রীতি। যথা, অনাক্রমকরণ অনুঘটক হিসাবে অ্যালুমিনা অত্যন্ত কার্যকরী, কিন্তু নিকেল চূর্ণ অতি শক্তিশালী হাইড্রোজেন-সংযোজন অনুঘটক। শিল্পগতভাবে গুরুত্বপূর্ণ কয়েক ধরনের বিক্রিয়া ও উহাতে ব্যবহৃত অনুঘটকের একটি তালিকা পর পৃষ্ঠায় দেওয়া হইল।

**অনুঘটক-বিষ (Catalyst Poison) :** সংস্পর্শ অনুঘটকের সহিত কোন কোন নির্দিষ্ট পদার্থ অতি সামান্য পরিমাণেও মিশ্রিত হইলে অনুঘটকের কার্য-কারিতা বিশেষভাবে ক্ষতিগ্রস্ত হয় এবং অবশেষে অনুঘটকটির কার্যকারিতা সম্পূর্ণ বিনষ্ট হয়। এই ধরনের পদার্থকে অনুঘটক-বিষ বলা হয়। সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপাদনের সংস্পর্শ পদ্ধতিতে আর্সেনিয়াস অক্সাইড অনুঘটক-বিষ ইহার সর্বাধিক পরিচিত উদাহরণ। অনুঘটক-বিষ খুব সম্ভবতঃ অনুঘটকের সক্রিয় অংশ-গুলিকে অবরোধ করে।

**অনুঘটক-উদ্বোধক (Catalyst Promoters) :** কোন কোন পদার্থের নিজের অনুঘটন ক্ষমতা না থাকিলেও উহাদের উপস্থিতিতে অনুঘটকের কার্যকারিতা কয়েক বৃদ্ধি পায় ; এই জাতীয় পদার্থকে অনুঘটক-উদ্বোধক বলা হয়। অনুঘটক-উদ্বোধকের একটি গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ হইল অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণকালে বিজ্ঞাপিত আয়রন অনুঘটকের সহিত অনুঘটক-উদ্বোধক হিসাবে অ্যালুমিনিয়াম অক্সাইড ও কোন ক্ষার-ধাতুর অক্সাইডের ব্যবহার ; অনুঘটক-মিশ্রণের উপাদানগত সংগঠন হইল  $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$  (অথবা  $\text{Na}_2\text{O}$ ) অর্থাৎ reduced iron mixed with an acidic oxide and a basic oxide ; ইহাকে ডবল-উদ্বোধিত অনুঘটক (doubly-promoted iron) বলা হয়।

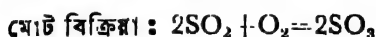
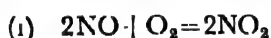
বিক্রিয়া	উদাহরণ	অনুঘটক
(1) জল-সংযোজন বিক্রিয়া :	$\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}_3$	সিলভার অক্সাইড
(2) জল-অপসারণ বিক্রিয়া :	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ আলকোহল অলিফিন	আলুমিনা জারকোনিয়া
(3) অক্সি-বিয়োজন বিক্রিয়া :	তৈল + জল = ফ্যাটি অ্যাসিড ( গ্লিসারাইড ) + গ্লিসারল	ZnO, CaO, টুইচেল বিবাক
(4) হাইড্রোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া :	অলিফিন + $\text{H}_2$ প্যারিফিন তৈল + $\text{H}_2$ চর্বি ( বনস্পতি ) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	নিকেল, Pt, Pd বিজারিত নিকেল $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$
(5) হাইড্রোজেন-অপসারণ বিক্রিয়া :	ইথাইল বেঞ্জিন = স্টাইবিন + $\text{H}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$
(6) জারণ বিক্রিয়া :	বেঞ্জিন + বায়ু - ম্যালেরিক অ্যান হাইড্রাইড $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ( সংস্পর্শ প্রক্রিয়া )	$\text{V}_2\text{O}_5$ "
(7) আলকিল মূলক সংযোজন বিক্রিয়া :	বেঞ্জিন + আলকিল অক্সাইড, আলকোহল বা অলিফিন → অ্যানিসল বেঞ্জিন	$\text{AlCl}_3, \text{BF}_3, \text{HF}$
(8) সমন্বয়ী রূপান্তর বিক্রিয়া :	n-প্যারিফিন = আইসো-প্যারিফিন	$\text{AlCl}_3$
(9) ক্যাক্সি নিরিসা :	দীর্ঘ-শৃঙ্খল হাইড্রোকার্বন → পাথ-শৃঙ্খল হাইড্রোকার্বন	মুদিকা, বক্সাইট, $\text{MoO}_3$
(10) অ্যালোজেন সংযোজ বিক্রিয়া :	অলিফিন + $\text{Cl}_2$ = ডাইক্লোরো- অলিফিন	Pt/PtO <sub>2</sub> , SbCl <sub>5</sub> , $\text{FeCl}_3$
(11) অ্যালোজেন অ্যাপিত অপসারণ বিক্রিয়া	ডাইঅ্যালো অলিফিন → ডিনাইল অক্সাইড	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , সক্রিয় চারকোল
(12) অতিক্রিয় পলিমার-অণু গঠন বিক্রিয়া :	ইথিন → পলিইথিলিন স্টাইবিন → পলিস্টাইবিন	জিং-লব অনুঘটক. পারক্সাইড, পাব-লবন

অতি স্বল্প পরিমাণ জল ও বিভিন্ন অবিশুদ্ধি অনুঘটন প্রভাব ( Water and Impurities as Trace Catalyst ) : প্রায়শই দেখা যায় যে, অতি স্বল্প পরিমাণ জলীয় বাষ্প অথবা কোন অজ্ঞাত অবিশুদ্ধির অনুঘটন প্রভাবের ফলে অনেক বিক্রিয়া যথেষ্ট ত্বরান্বিত হয়, যথা  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ , ইত্যাদি।

জল-অণুর যিকোনো প্রকৃতি, অথবা শৃঙ্খল বিক্রিয়া, অথবা অস্থবর্তী, যোগ গঠন ইত্যাদি বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় এই ধরনের প্রক্রিয়ায় কোন সাধারণ ব্যাধি উপস্থাপনার চেষ্টা করা হইয়াছে। কিন্তু সেই চেষ্টা বিশেষ সফল হয় নাই। এই ধরনের প্রত্যেকটি বিক্রিয়াকে পৃথক পৃথকভাবে বিবেচনা করা প্রয়োজন।

**অনুঘটন ক্রিয়ার আন্তর্য্যঙ্গীণ স্বরূপ ( Mechanism of Catalytic Action ) :** ভাষিক বিচারে বলা যাইতে পারে, অনুঘটকের অনুপস্থিতিতে কোন বিক্রিয়া যে পথে অগ্রসর হয় অনুঘটকের উপস্থিতি উহা অপেক্ষা নিম্নতর সক্রিয়-করণশক্তি বিশিষ্ট অপর কোন ভিন্ন গতিপথে বিক্রিয়াটিকে নিম্পন্ন হইতে সহায়তা করে। উদাহরণস্বরূপ, কোন অনুঘটকের অনুপস্থিতিতে  $H_2O_2$ -র বিয়োজনের ক্ষেত্রে  $E=18$  কিলোক্যালরি/মোল, কিন্তু অনুঘটক রূপে প্লাটিনাম অবদ্রবণের উপস্থিতিতে ঐ একই বিক্রিয়ার  $E=12$  কিলোক্যালরি/মোল এবং বস্ত্র এনজাইম ক্যাটালেসের উপস্থিতিতে  $E=5$  কিলোক্যালরি/মোল। অনুঘটক সংক্রান্ত যে-কোন তত্ত্বের মূল উদ্দেশ্য এই অপেক্ষাকৃত সহজ বিক্রিয়'-পথের বৈশিষ্ট্যসমূহ নির্ধারণ করা। অনুঘটন ক্রিয়া ব্যাখ্যা করিবার জন্য সাধারণতঃ দুইটি তত্ত্ব সমধিক প্রচলিত, যথা (ক) অন্তর্বর্তী যৌগ তত্ত্ব, ও (খ) অধিশোষণ তত্ত্ব।

(ক) অন্তর্বর্তী যৌগ তত্ত্ব (Intermediate Compound Theory) : এই তত্ত্বে অনুমান করা হইয়াছে যে, অনুঘটকের উপস্থিতির ফলে মূল বিকারকসমূহ অপেক্ষা অধিকতর সক্রিয় কোন অন্তর্বর্তী যৌগ গঠিত হইবার ফলেই দ্রুততর ক্রিয়া সম্ভবপর হইয়া থাকে। ইহার দুইটি অতি পরিচিত উদাহরণ হইল : (১) লেড প্রকোষ্ঠ পদ্ধতিতে 'অক্সিজেন-বাহক' (oxygen-carrier) রূপে  $NO_2$ -র ব্যবহার, এবং (২)  $H_2SO_4$  অনুঘটকের উপস্থিতিতে অ্যালকোহলের জল-অপসারণ বিক্রিয়ার ইহার উৎপত্তিকালে "অন্তর্বর্তী যৌগ" হিসাবে ইথাইল হাইড্রোজেন সালফেটের ভূমিকা। (১) নং বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ক্রমিক পর্যায়সমূহ নিয়ে প্রদত্ত হইল।



দ্রবণে অ্যাসিড-কার অনুঘটনের ক্ষেত্রে বিকারকটির সহিত  $H^+$  আয়ন বা  $OH^-$  আয়নের জটিল যৌগটিকে অন্তর্বর্তী যৌগরূপে গণ্য করা হয় এবং এইরূপ ব্যাখ্যা পরীক্ষামূলক গতর ক্রমের সহিত সম্পূর্ণ সঙ্গতপূর্ণ। ক্রীডেল-ক্রাফ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাধারণতঃ মনে করা হয় যে, প্রথমে  $AlCl_3$ -র সহিত অ্যাসিড ক্লোরাইডের একটি অন্তর্বর্তী যুক্ত-যৌগ (addition compound) গঠিত হয় যাহা আয়নায়িত হইয়া অতি স্বল্প পরিমাণ কার্বোনিয়াম আয়ন,  $R^+$  উৎপন্ন করে, এবং ইহাই প্রকৃত সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ হিসাবে কার্য করে। বস্তুতঃক্ষে, ইদানীং বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, অধিকাংশ জৈব বিক্রিয়াই অতিমাত্রায় সক্রিয় কোন অস্থায়ী আয়ন (যথা কার্বোনিয়াম আয়ন বা কার্ব্যানায়ন) বা মুক্ত-মূলকের (free radical) অতি স্বল্প মাত্রায় অন্তর্বর্তী গঠনের মাধ্যমে নিম্পন্ন হইয়া থাকে।

অবশ্য, বিক্রিয়াকালে কোন নূতন যৌগ পাওয়া যাইলেই প্রমাণিত হয় না যে, উহাই সক্রিয় অন্তর্বর্তী যৌগ, অথবা কোন যৌগ উদ্ধার করা সম্ভব না হইলেই যে তত্ত্বটি ভুল ভাঙ্গাও প্রমাণিত হয় না। বস্তুতঃপক্ষে, অন্তর্বর্তী যৌগ নিভান্ডাই অস্বাভাবিক হইতে হইবে, যাহা বিক্রিয়াকালীন পারিপার্শ্বিক অবস্থার অতি দ্রুত অপর কোন ভিন্ন পদার্থে রূপান্তরিত হইয়া থাকে এবং অনেক ক্ষেত্রেই এইরূপ অন্তর্বর্তী যৌগ উদ্ধারের ব্যর্থতার ইহাই মূল কারণ।

(খ) অধিশোষণ তত্ত্ব (Adsorption Theory) : সহজেই বুঝা যায় যে, অধিশোষণ তত্ত্বটি কেবলমাত্র অসমসত্ত্ব অনুঘটনের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য ; এই তত্ত্বের মূল ধারণা হইল, বিকারক অণুগুলি কঠিন অনুঘটকটিতে অধিশোষিত হইয়া পরস্পরের অতি ঘনিষ্ঠ সান্নিধ্যে আসিবার ফলেই বিক্রিয়াটি অপেক্ষাকৃত সহজে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে। প্র্যাকটিক্যাল অনুঘটকের উপস্থিতিতে অক্সিজেন ও হাইড্রোজেনের রাসায়নিক সংযোগ ব্যাখ্যা করিবার উদ্দেশ্যে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে সর্বপ্রথম এই তত্ত্বটি উদ্ভাবন করেন। এই তত্ত্বের সাহায্যে অনুঘটন ক্রিয়া পুরাপুরি সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা এখনও পর্যন্ত সম্ভব না হইলেও নিম্নলিখিত বিষয় তিনটির ভূমিকা সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ বলিয়া মনে করা হয়।

(i) বিকারক-সমূহের ঘনিষ্ঠ সান্নিধ্য : বিজ্ঞানীদের ধারণা, যে কোন কঠিন অনুঘটকের গায়ে কিছু কিছু সক্রিয় স্থান (active spot) থাকে এবং কঠিন গায়ে অবশিষ্ট সংযোগ-প্রবণতার (residual affinity) ফলে গ্যাসীয় দশা হইতে কিছু কিছু বিকারক অণু এই সক্রিয় স্থানগুলিতে অধিশোষিত হইয়া পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে এবং উৎপন্ন অণুগুলি পুনরায় গ্যাসীয় দশায় চলিয়া গিয়া কঠিন গায়ে নূতন ক্রিয়ার জন্য পুনরায় উদ্ভূত হয়। অধিশোষিত স্তরে গ্যাসের অধিক গাঢ়তা এবং উহাদের সক্রিয় প্রকৃতি ((ii) নং বিষয় দ্রষ্টব্য) রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধিতে সাহায্য করে।

(ii) শক্তির ভাণ্ডার রূপে অনুঘটকের ভূমিকা : দুইটি অণুর মধ্যে সংঘর্ষের ফলে যখন উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়াটি নিষ্পন্ন হয়, তখন এই বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া-তাপ উৎপন্ন অণুটির মধ্যেই থাকিয়া যায় এবং নূতন কোন সংঘর্ষের ফলে এই অতিরিক্ত শক্তি বাহির হইয়া যাইতে না পারিলে উৎপন্ন অণুটি স্বতঃই পুনরায় বিভাজিত হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা, এই অতিরিক্ত শক্তি অপসারণের প্রক্রিয়ার কঠিন অনুঘটক-গায়ে একটি মুখ্য ভূমিকা আছে। বিক্রিয়া-তাপ অনুঘটকটিতে সঞ্চিত থাকিতে পারে, এবং পরবর্তী পর্যায়ে যে সকল বিকারক অণু অনুঘটক-গায়ে অধিশোষিত হয় তাহাদের সক্রিয়করণে এই শক্তি ব্যয়িত হইতে পারে।

পদার্থ বা অন্য কোন বিষয়ের প্রভাবে এন্জাইমের সক্রিয়তা কোনরূপে ক্ষতিগ্রস্ত না হইলে বিক্রিয়া কালে প্রতি একক সময়ে পদার্থের বিরোজনের পরিমাণ যোটামুটি স্থির অপরিবর্তিত থাকে, অর্থাৎ বিক্রিয়াটিকে আপাতদৃষ্টিতে শূন্য-আণবিক বা শূন্য-ক্রম বলিয়া মনে হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, বৃহদাকার (কোলয়ডীয়) এন্জাইম অণুতে সম্ভবতঃ একাধিক বিভিন্ন ধরনের সক্রিয় স্থানের অস্তিত্ব আছে এবং বিকারক অণুসমূহ এই সক্রিয় স্থানগুলিতে অধিশোষিত হইয়া অপেক্ষাকৃত সহজে পরস্পরের সহিত বিক্রিয়া করে ; বিক্রিয়া অন্তে উৎপন্ন পদার্থগুলি চতুর্দিকে পরি-ব্যাপিত হইয়া পরবর্তী অধিশোষণের জন্য স্থান উন্মুক্ত করে। স্পষ্টতঃ এন্জাইম-ক্রিয়ার এইরূপ ব্যাখ্যার সহিত অসমসত্ত্ব অনুঘটনের একটি আপাতসাদৃশ্য আছে। এই তত্ত্বে বিক্রিয়া-হার ক্রমশঃ হ্রাস পাইবার কারণ হিসাবে অনুমান করা হয় যে, এন্জাইমের সক্রিয় স্থানগুলিতে বিক্রিয়ালব্ধ পদার্থগুলি অধিশোষিত হইবার ফলে উহাদের কার্যকারিতা ক্রমশঃ হ্রাস পায়।

**এন্জাইমের বৈশিষ্ট্য :** এন্জাইম ক্রিয়ার সহিত অনুঘটনের কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয়ে পার্থক্য বর্তমান! (i) অধিকাংশ এন্জাইম বিক্রিয়াই কোন সুনির্দিষ্ট সর্বাপেক্ষা অনুকূল তাপমাত্রার (সাধারণতঃ বিভিন্ন প্রাণীর রক্তের তাপমাত্রার) সর্বাধিক কার্যকরী হইয়া থাকে ; এই তাপমাত্রার উর্ধ্বে বা নিম্নে বিক্রিয়ার গতিবেগ অতিদ্রুত হ্রাস পায়। (ii) প্রায়শঃই দেখা যায় যে, কোন এন্জাইমের প্রভাব পূরাপূরি কার্যকরী হইতে হইলে উহার সহিত এন্জাইম-সহায়ক (co-enzyme) নামক অপেক্ষাকৃত ক্ষুদ্রতর কোন কোন অণুর উপস্থিতি প্রয়োজন হয় ; সাধারণতঃ বিভিন্ন অজৈব আয়ন বা অ্যাডেনোসিন ডাইফসফেট বা ট্রাইফসফেট (Adenosine diphosphate or triphosphate) এন্জাইম-সহায়ক রূপে কার্য করে। (iii) কোন নির্দিষ্ট এন্জাইম কেবলমাত্র কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়াকেই প্রভাবিত করিতে সক্ষম ; যে এন্জাইম ইন্ধুশর্করার বিভাজন ঘটায় তাহা মল্ট শর্করার বিভাজনে সক্ষম নাও হইতে পারে ; সরাবীনে উপস্থিত ইউ-রিয়েজ এন্জাইম ইউরিয়াকে আর্দ্রবিঘ্নেবিত করে, কিন্তু মিথাইল ইউরিয়াকে করে না ; ল্যাকটিক ডিহাইড্রোজেনেস L-ল্যাকটিক অ্যাসিডকে জারিত করে, কিন্তু D-ল্যাকটিক অ্যাসিডকে করে না। (iv) এন্জাইম দ্বারা প্রভাবিত বিক্রিয়া কোন কোন পদার্থের উপস্থিতিতে ব্যাহত হয় ; এই জাতীয় পদার্থকে এন্জাইম-বিষ বলা হয়। (v) সাধারণতঃ বিক্রিয়া-মাধ্যমের অ্যাসিড-মাত্রা, অর্থাৎ pH-এর কোন সুনির্দিষ্ট সীমা বিস্তারের ক্ষেত্রেই কেবল এন্জাইমের সক্রিয়তা প্রকাশ পায় ; ইহা অপেক্ষা কম বা অধিক অ্যাসিড-মাত্রার ক্ষেত্রে এন্জাইম বিশেষ কার্যকরী হয় না।

এন্জাইমের রাসায়নিক প্রকৃতি : এন্জাইমের স্বরূপ কিছুকাল পূর্বে পর্যন্তও সম্পূর্ণ রহস্যময় ছিল, কিন্তু ইদানীং প্রমাণিত হইয়াছে যে, এন্জাইম প্রকৃতপক্ষে সুনির্দিষ্ট প্রোটিন জাতীয় রাসায়নিক যৌগ। বেশ কিছুসংখ্যক এন্জাইম বিতৃদ্ধ কেলাসিত আকারে পাওয়া সম্ভব হইয়াছে ; কয়েকটি এন্জাইমের আণবিক গঠনও নির্ধারণ করা গিয়াছে (যথা, ইনসুলিন) ; এমন কি, কয়েকটি এন্জাইম কৃত্রিমভাবে সংশ্লেষিত করাও সম্ভব হইয়াছে। এই প্রসঙ্গে বর্তমানে মার্কিন যুক্তরাষ্ট্রে কর্মরত ভারতীয় জৈব ও পলিমার রসায়নবিদ অধ্যাপক হরগোবিন্দ খোরানা কর্তৃক এন্জাইম-সহায়ক A-র সংশ্লেষণ সর্বাধিক উল্লেখযোগ্য ; প্রাণিদেহের কোষের মধ্যে কার্যক্রিয়ায় এই এন্জাইমটির ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ, এবং এই গবেষণার স্বীকৃতিস্বরূপ ডক্টর খোরানা 1968 খ্রীষ্টাব্দে শারীরতত্ত্ব ও চিকিৎসা-বিদ্যায় নির্দিষ্ট নোবেল পুরস্কার লাভ করেন।

বিজ্ঞান ও শিল্পে এন্জাইমের গুরুত্ব (Importance of Enzymes in Science and Industry) : জৈব পরিপাক ক্রিয়া, অর্থাৎ জীবদেহ কর্তৃক গৃহীত খাদ্য হইতে প্রাপ্ত শক্তি ও উহার বিভিন্ন অণুতে রূপান্তর একাধিক বিভিন্ন এন্জাইমের পর্যায়ক্রমিক বিক্রিয়ার মোট ফল, এবং জীববিদ্যা ও চিকিৎসাশাস্ত্রে এই বিষয়ক গবেষণার গুরুত্ব অপরিমিত। বিভিন্ন শিল্পপদ্ধতিও এন্জাইমের সক্রিয়তার উপর নির্ভরশীল। মদ, ভিনিগার, দই, চিজ্ ইত্যাদি এন্জাইমের সাহায্যে প্রস্তুতির সুপরিচিত উদাহরণ। ইহা ব্যতীত অনেক দ্রাবক ও উহাদের অন্তর্বর্তী যৌগ, যথা বিউটাইল অ্যালকোহল, অ্যামাইল অ্যালকোহল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড, ল্যাকটিক অ্যাসিড, অ্যাসিটোন, ইত্যাদি শিল্পভিত্তিতে সন্ধানক্রিয়ার সাহায্যে প্রস্তুত করা হয়।

### প্রশ্নমালা

1. উদাহরণ সহযোগে ব্যাখ্যা কর :—(ক) অনুঘটন, (খ) ঋণাত্মক অনুঘটন।
2. অনুঘটক-বিষ ও অনুঘটক-উদ্দীপক বলিতে কি বুঝায় ?
3. শিল্পগত গুরুত্বপূর্ণ কয়েকটি অনুঘটকীয় পদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর।
4. অনুঘটন ক্রিয়ার মূল বৈশিষ্ট্যাদি ব্যাখ্যা কর। নিম্নলিখিত অনুঘটকসমূহের শিল্পগত ব্যবহার সম্পর্কে সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ : আয়রন, নিকেল, প্লাটিনাম।
5. অনুঘটন ক্রিয়া ব্যাখ্যার উদ্দেশ্যে যে সকল বিভিন্ন তত্ত্ব প্রচলিত আছে তাহাদের সম্পর্কে সংক্ষিপ্ত আলোচনা কর।
6. জীব-রাসায়নিক অনুঘটক হিসাবে এন্জাইমের ভূমিকা সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর।

## দ্বাবিংশ অধ্যায়

### আলোক-রসায়ন

( Photochemistry )

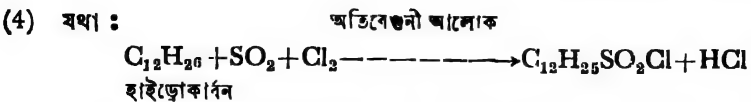
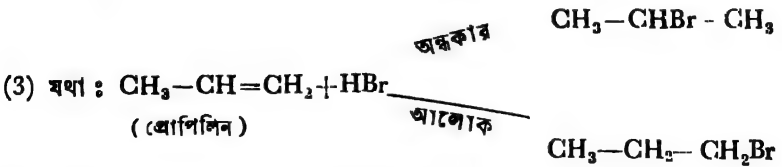
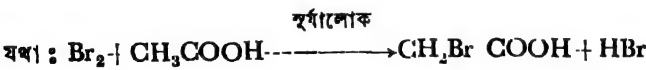
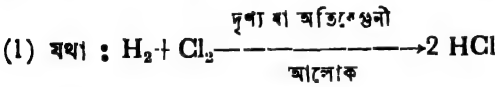
**সাধারণ আলোচনা ( General ) :** অনেক রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর আলোকের অতি গুরুত্বপূর্ণ প্রভাব লক্ষ্য করা যায় ; এই ধরনের বিক্রিয়া সম্পর্কে গবেষণা আলোক-রসায়নের অন্তর্গত। রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর আলোকের প্রভাব বহু বিভিন্ন ধরনের হইতে পারে, যথা—

(1) রাসায়নিক বিক্রিয়াটি অন্ধকার অপেক্ষা আলোকের উপস্থিতিতে অপেক্ষাকৃত অধিকতর দ্রুতগতিতে নিম্ন হইতে পারে ( অনুঘটকীয় প্রভাব )।

(2) বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থার স্বাভাবিক অবস্থান পরিবর্তিত হইতে পারে ( আলোক-নিশ্চল অবস্থা, পৃঃ ৪৯৭ ব্রহ্মণ )।

(3) অন্ধকার অবস্থায় বিক্রিয়ার ফলে যে পদার্থ উৎপন্ন হইত, আলোকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি কোন ভিন্নতর পথে পরিচালিত হইয়া তাহা অপেক্ষা ভিন্ন কোন পদার্থ উৎপন্ন হইতে পারে।

(4) আলোকের প্রভাবে সম্পূর্ণ নূতন কোন বিক্রিয়া ঘটিতে পারে।



(3) নং বিক্রিয়াটি হইতে দেখা যাইতেছে, বি-বন্ধনের সহিত HBr সংযোজনের গ্রন্থ অতি সাধারণ জৈব বিক্রিয়াটি আলোকের উপস্থিতিতে ভিন্নতর পথে পরিচালিত হয়। (4) নং বিক্রিয়াটি অতিবেগুনী রশ্মির প্রভাবে সংঘটিত অতি অস্বাভাবিক ধরনের একটি বিক্রিয়া ( অ্যালকোহলের সালফোনেশন ) উদাহরণ।

**আলোকের স্বরূপ (Nature of Light) :** আলোক একপ্রকার তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ মাত্র এবং অন্যান্য সকল প্রকার তরঙ্গের স্থান আলোকেরও সুনির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্য আছে বাহা। আলোকের বর্ণ অর্থাৎ বর্ণালীতে উহার অবস্থানের উপর নির্ভরশীল। বিভিন্ন প্রকার তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গের তরঙ্গদৈর্ঘ্য বহু বিভিন্নরূপ হইতে পারে। ‘কঠিন’ এক্স-রশ্মির তরঙ্গদৈর্ঘ্য মোটামুটিভাবে এক অ্যাংস্ট্রম মাত্র, কিন্তু রেডিওতরঙ্গের তরঙ্গদৈর্ঘ্য কয়েকশত মিটার পর্যন্ত হইতে পারে। সাধারণ দৃশ্য আলোক এই সুবিশাল বিস্তৃতির অতি সামান্য ভগ্নাংশ অধিকার কবে মাত্র; উহার তরঙ্গদৈর্ঘ্য মোটামুটিভাবে  $4000\text{\AA}$  (নীল) হইতে  $8000\text{\AA}$  (লাল) পর্যন্ত বিস্তৃত। দৃশ্য আলোক অপেক্ষা নিম্নতর তরঙ্গদৈর্ঘ্য ( $2000\text{\AA}$  হইতে  $4000\text{\AA}$ ) বিশিষ্ট আলোককে অতিবেগুনী রশ্মি এবং উচ্চতর তরঙ্গদৈর্ঘ্য ( $8000\text{\AA}$  হইতে  $10,000\text{\AA}$ -এর কিছু বেশী) বিশিষ্ট আলোককে অবলোহিত রশ্মি বলা হয়।

$\lambda = \text{প্রায় } 1\text{\AA} \quad (4000 - 8000\text{\AA}) \quad \text{দৃশ্য} \quad \lambda = \text{কয়েক শত মিটার}$				
এক্স-রশ্মি	অতিবেগুনী	অবলোহিত	তাপীয় তরঙ্গ	রেডিও তরঙ্গ

**আলোক-শক্তির পরিমাণ (Energy Content of Light) :** উপরে যদিও বলা হইয়াছে যে, আলোক প্রকৃতপক্ষে একপ্রকার তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গ মাত্র, কিন্তু আলোক-রাসায়নের আলোচনাকালে উহাকে অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র অগণিত শক্তি-কণিকার সমবায় হিসাবে গণ্য করা সর্বাপেক্ষা সুবিধাজনক; এইকণ প্রতিটি শক্তি-কণিকাকে এক একটি ফোটন (photon) বা আলোক-কোয়ান্টাম বলা হয়। আলোকের প্রতিটি কোয়ান্টাম নিত্যক শক্তির পরিমাণ হইল  $h\nu$  ( $h$  ও  $\nu$  যথাক্রমে প্লাঙ্ক ধ্রুবক ও আলোকের কম্পাঙ্ক), অর্থাৎ

$$\boxed{\text{আলোক-কোয়ান্টামের শক্তি, } E = h\nu} \quad \dots \quad (22.1)$$

এই সমীকরণটি আলোক-রাসায়নের সর্বপ্রধান সমীকরণ। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, কম্পাঙ্কের মান যত বেশী হইবে প্রতি কোয়ান্টামে অন্তর্নিহিত শক্তিও তত বেশী হইবে। সুতরাং, বেগুনী রশ্মির এক একটি কোয়ান্টামের শক্তি অল্প বর্ণের আলোক, যথা লাল আলোকের প্রতি কোয়ান্টামের শক্তি অপেক্ষা অধিক, এবং এই কারণেই বেগুনী আলোকের আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়তা সর্বাধিক। এই একই কারণে অতিবেগুনী আলোকের আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়তা দৃশ্য আলোক অপেক্ষা বহুগুণ বেশী, এবং সূর্যালোক বা যে-কোন আলোক উৎসের অতিবেগুনী অংশকে অনেক সময় অ্যাক্টিনিক বা সক্রিয় রশ্মি বলা হয়। নিতান্তই



সৌভাগ্যের বিষয় যে, বায়ুমণ্ডলের অতি উচ্চস্তরে যে সামান্য পরিমাণ ওজোন বর্তমান তাহা সূর্যালোকের অভিমাত্রায় সক্রিয় অংশকে ( $2900\text{\AA}$  অপেক্ষা কম তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট আলোক) শোষণ করিয়া লয়; নতুবা এই আলোকের আলোক-রাসায়নিক প্রভাবের ফলে পৃথিবীপৃষ্ঠে জীবনের কোনরূপ অস্তিত্ব সম্ভব হইত না। চাঁদ ও অন্যান্য বিভিন্ন গ্রহে জীবনের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকার ইহা অন্যতম কারণ। অনেক বিজ্ঞানীর ধারণা যে SST (Supersonic transport) এবং Aerosol spray হইতে যথাক্রমে নির্গত নাইট্রোজেন অক্সাইড ও হ্যালোজেন যৌগগুলি এই ওজোন স্তর এমনভাবে ধ্বংস করিতেছে যে শীঘ্রই পৃথিবীতে জীবনের অস্তিত্ব বিপন্ন হইয়া উঠিবে। উপরন্তু, ব্যাপক দহনক্রিয়াজাত  $\text{CO}_2$  বৃদ্ধির ফলে 'Green-House effect'-এ পৃথিবী অত্যধিক উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে।

মোলার ভিত্তিতে আলোক-কোয়ান্টামের শক্তির পরিমাণ, অর্থাৎ  $Nh\nu$ -কে ( $N$  হইল অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা) বলা হয় বিকীরণের আইনস্টাইন একক; বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোকের ক্ষেত্রে ইহার মান নিম্নের তালিকায় প্রদত্ত হইল। লক্ষ্য করিতে হইবে, বিকীরণের এক আইনস্টাইন এককেব মান সাধারণ সক্রিয়করণ-শক্তির প্রায় সমান, এমন কি কোন কোন ক্ষেত্রে তদপেক্ষাও বেশী, এবং এই কারণেই কোন অণু এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ করিলে এমন সক্রিয় অবস্থায় উপনীত হয় যাহা বিক্রিয়ার পক্ষে অত্যন্ত অনুকূল।

বিকীরণের এক আইনস্টাইন এককেব শক্তি

আলোকের প্রকৃতি	তরঙ্গদৈর্ঘ্য	$h\nu$ ( আর্গ )	আইনস্টাইন = $Nh\nu$ ( ক্যালরি )
অদলোহিত	10,000	$1.99 \times 10^{-12}$	28,580
লাল	7,000	$2.84 \times 10^{-12}$	40,830
কমলা	6,200	$3.20 \times 10^{-12}$	46,100
হলুদ	5,800	$3.42 \times 10^{-12}$	49,280
সবুজ	5,300	$3.75 \times 10^{-12}$	53,930
নীল	4,700	$4.23 \times 10^{-12}$	60,820
বেগুনী	4,200	$4.73 \times 10^{-12}$	68,060
অতিবেগুনী	3,000	$6.62 \times 10^{-12}$	95,280
অতিবেগুনী	2,000	$9.93 \times 10^{-12}$	142,920
এক্স-রশ্মি	1	$1.99 \times 10^{-8}$	$285.8 \times 10^6$

আলোক শোষণের ফলে অণুর উত্তেজনা বৃদ্ধি ( Light Absorption and Excitation of Molecules ) : নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত কোন অণু ( অর্থাৎ, সাধারণ অণু, ১২০ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য ) যদি এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ

করে, তাহা হইলে উহাকে বলা হয় উত্তেজিত অণু ( \*চিহ্নিত ) । এই উত্তেজিত অণুটির ইলেকট্রন বিভ্রাস পূর্বাপেক্ষা ভিন্ন হওয়ার ফলে উহার ভৌত ও রাসায়নিক ধর্ম ( যথা, আকার ও প্রায়শঃই আকৃতি ) নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত অণু অপেক্ষা এতদূর পরিবর্তিত হইয়া পড়ে যে উহাকে সম্পূর্ণ নূতন অণু হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে । এই উত্তেজিত অণুটির ( ইলেকট্রনীয় ও কম্পনজনিত উত্তেজনার বিচারে ) নিম্নলিখিত যে কোনরূপ পরিবর্তন ঘটিতে পারে :—

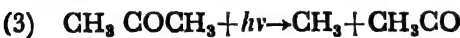
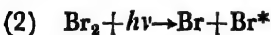
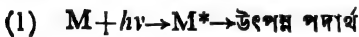
(i) উত্তেজিত অণুটি প্রায় সঙ্গে-সঙ্গেই কোন নিম্নতর শক্তি-স্তরে নামিয়া গিয়া প্রতিপ্রভা-রূপ (fluorescence) আলোক বিকিরণ করিতে পারে ।

(ii) উত্তেজিত অণুটি এমন কোন আপাতস্থায়ী অবস্থার (metastable state) পরিবর্তিত হইতে পারে যাহা দ্রুতঃ অপেক্ষাকৃত দীর্ঘকাল ধরিয়া অনুপ্রভা-রূপ (phosphorescence) আলোক বিকিরণ করিতে পারে ।

(iii) উত্তেজিত অণুটির অতিরিক্ত শক্তি আংশিক বা পুরাপুরিভাবে নিকটবর্তী অণুসমূহের তাপীয় শক্তিতে ( অর্থাৎ, গতিশক্তিতে ) পরিবর্তিত হইতে পারে ।

(iv) আভ্যন্তরীণ শক্তির বিচারে উত্তেজিত অণুটি যেহেতু সক্রিয় অবস্থার থাকে, অতএব উহা অপেক্ষাকৃত অনায়াসে রাসায়নিক বিক্রিয়ার অংশগ্রহণ করিতে পারে ।

শেষোক্ত বিষয়টি আলোক-রসায়নের অন্তর্গত । (1) হয়, উত্তেজিত অণুটি সরাসরি বিক্রিয়ার অংশ গ্রহণ করে ; (2) এবং (3) নয়, রাসায়নিক বিক্রিয়ার পূর্বে উত্তেজিত অণুটি পরমাণু ও যুক্ত-মূলকে বিভাজিত হইয়া যায়, যথা—



এই পরমাণু ও যুক্ত-মূলকসমূহ অতঃপর বিক্রিয়ার অংশগ্রহণ করে এবং আলোক-রসায়ন প্রকৃতপক্ষে এই উত্তেজিত অণু, পরমাণু ও মূলকের রসায়ন মাত্র ।

প্রতিপ্রভা ( Fluorescence ) : এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণের ফলে উৎপন্ন উত্তেজিত অণুটি ( সাধারণতঃ যাহার ইলেকট্রনীয় ও কম্পনজনিত উভয় প্রকার উত্তেজনাই বর্তমান ) নিকটবর্তী অন্যান্য অণুর সহিত সংঘর্ষে লিপ্ত হইবার ফলে উহার কম্পন-জনিত উত্তেজনা কিছু পরিমাণে বিনষ্ট হয়, এবং উত্তেজিত অণুটি নিম্নতম ইলেকট্রনীয় স্তরে ফিরিয়া আসে ( উত্তেজিত অণুর গড় আয়ুষ্কাল মোটামুটিভাবে  $10^{-8}$  সেকেন্ডের কাছাকাছি ) । এই নিম্নতম ইলেকট্রনীয় স্তরেও

অণুটির সাধারণতঃ কিছু পরিমাণ কম্পন-জনিত উত্তেজনা অবশিষ্ট থাকে। এই দুইটি শক্তি-স্তরের শক্তির অন্তরফল প্রতিপ্রভারূপে বিকীরিত হয়, যাহা অতি অবশ্যই শোষিত শক্তি অপেক্ষা কম।

প্রতিপ্রভার অতি সাধারণ উদাহরণ হইল কোন কোন রঞ্জক পদার্থের দ্রবণ—যথা, ফ্লুরোসেসিন (রঞ্জক পদার্থ) দ্রবণ সূর্যালোকে অতি তীব্র সবুজাভ প্রতিপ্রভা বিকীরণ করে; সাধারণ লাল কালির (ইয়োসিন ধরণের রঞ্জক পদার্থ) সবুজ প্রতিপ্রভা সহজেই লক্ষণীয়।

অনুপ্রভা (Phosphorescence) : উত্তেজনার উৎস অপসারণের পরও অপেক্ষাকৃত দীর্ঘকাল ধরিয়া ধীরে ধীরে শক্তি বিকীর্ণকে অনুপ্রভা বলা হয়; ইহাকে অনেক সময় ‘মন্দের প্রতিপ্রভা’ও বলে। অনুপ্রভা ও প্রতিপ্রভার উৎপত্তি মোটামুটি একইভাবে ঘটিয়া থাকে, একমাত্র পার্থক্য এই যে, প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে ‘উত্তেজিত’ ইলেকট্রনটি কোনভাবে এমন একটি ‘আপাতস্থায়ী’ উত্তেজিত অবস্থায় আবদ্ধ হইয়া পড়ে যাহার নিম্নতর স্তরে সরাসরি প্রত্যাবর্তনের সম্ভাবনা খুবই কম, এবং ইহার ফলে শক্তি বিকীরণ ও নিম্নতর শক্তি-স্তরে প্রত্যাবর্তন অতি ধীরে ধীরে ঘটে।

আলোক-রসায়নের দুইটি মূল সূত্র (Two Basic Laws of Photochemistry) : যেহেতু আলোক বহু বিভিন্ন ধরণের বিক্রিয়াকে প্রভাবিত করে এবং উহার ফলাফল রাসায়নিক ও গভীর উভয় বিচারেই সাধারণতঃ অভ্যস্ত জটিল হইয়া থাকে, সেই কারণে অতি সরল ধরণের আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার স্বরূপ উপলব্ধি করিতেও প্রাথমিক অবস্থায় যথেষ্ট দীর্ঘ সময় লাগিয়াছিল। বহু বিজ্ঞানী বহু প্রকল্প প্রস্তাব করেন এবং পরবর্তীকালে তাহার অধিকাংশই ভিত্তিহীন বলিয়া প্রতিপন্ন হয়, কিন্তু তন্মধ্যে দুইটি মাত্র প্রকল্প সকল আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই সর্বদা যথার্থ বলিয়া দেখা গিয়াছে এবং উহাদের অনেক সময় আলোক-রসায়নের প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র হিসাবে উল্লেখ করা হয়। দ্বিতীয় সূত্রটিকে প্রায়শই আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র (Law of photochemical equivalence) বলা হয়। বিকীরণ ও পদার্থের পারস্পরিক ক্রিয়াবিক্রিয়া সম্পর্কিত আধুনিক জ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে বিচার করিলে এই সূত্র দুইটির বস্তু-বিষয়ের মধ্যে কোনরূপ নুতনত্ব নাই এবং উহাদের কোন বিশেষ সূত্র হিসাবে গণ্য করা অপ্রয়োজনীয়। কিন্তু আলোক-রসায়নের ক্রমবিকাশে এই সূত্র দুইটিরই ঐতিহাসিক ভূমিকা ছিল এবং এই কারণে উহাদের বিষয়ে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(i) আলোক-রাসায়নের প্রথম সূত্র : এই সূত্রটি আপাতদৃষ্টিতে নিতান্তই স্বতঃসিদ্ধ এবং নিম্নলিখিত তথ্যটি প্রকাশ করে যে, শুধুমাত্র শোষিত আলোকই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়। এই সূত্রটিকে অনেক সময় গ্রোথাস-ড্রেপার আলোক-রাসায়নিক সূত্র (Grothus-Draper Photochemical Law) বলা হয়। যদি কোন পদার্থ কোন নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যের আলোক শোষণ করে, কেবলমাত্র তখনই এই আলোকের আলোক-রাসায়নিক প্রভাব থাকা সম্ভব। আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার কলাকৌশল সম্পর্কিত আধুনিক জ্ঞানের পরিপ্রেক্ষিতে ইহা নিতান্তই স্বতঃসিদ্ধ বলিয়া মনে হওয়া বাতাবিক, কারণ আলোক শোষিত না হইলে কোনরূপ আণবিক উত্তেজনা সম্ভব নহে এবং ফলতঃ কোনরূপ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াও ঘটিতে পারে না। কোন পদার্থের মধ্য দিয়া আলোক পবিচালিত করিলেই যে উহা পদার্থটির উপর রাসায়নিক প্রভাব বিস্তার করিবে, এমন নহে; এই আলোক-শক্তি শোষণ করিয়া পদার্থটির আণবিক উত্তেজনা ঘটিলে তবেই আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিতে পারে।

(ii) আইনস্টাইনের আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র (আলোক-রাসায়নের দ্বিতীয় সূত্র) : এই সূত্রটির মূল বক্তব্য এই যে, এক একটি অণু (বা পরমাণু) কর্তৃক এক কোয়ান্টাম আলোক-শক্তি,  $h\nu$  শোষণের ফলে উত্তেজিত অণুর (বা পরমাণুর) উৎপত্তিই আলোক-রাসায়নের মুখ্য পর্যায়। মোট আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াটি এই উত্তেজিত অণু বা পরমাণু-সমূহের পরবর্তী গৌণ রাসায়নিক বিক্রিয়ার মোট ফল মাত্র। আইনস্টাইন সূত্রটি উত্তেজিত অণু বা পরমাণু গঠনের মুখ্য পর্যায়টিকে নিয়ন্ত্রিত করে।

কোয়ান্টাম কার্যকারিতা (Quantum Efficiency) : প্রতি কোয়ান্টাম আলোক শোষণের ফলে যতগুলি অণুর বিক্রিয়া ঘটে তাহাকে কোয়ান্টাম কার্যকারিতা বলা হয়, অর্থাৎ

$$\text{কোয়ান্টাম কার্যকারিতা, } \phi = \frac{\text{বিভাজিত অণুর সংখ্যা}}{\text{শোষিত কোয়ান্টাম সংখ্যা}}$$

আইনস্টাইনের আলোক-রাসায়নিক তুল্যতা সূত্র অনুযায়ী এক কোয়ান্টাম বিকীরণ একটিমাত্র অণুকে সক্রিয় করে। এই সক্রিয় বা উত্তেজিত অণুটির যদি বিভাজন ব্যতীত অপর কোনরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়া না ঘটে, তাহা হইলে সকল আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান অবশ্যই একক (1) হওয়া উচিত।

কিন্তু গৌণ বিক্রিয়াদির ফলে কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান কদাচিৎ একক

হইয়া থাকে ; কোন কোন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে উহার মান খুব কম, আবার কোন কোন বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতা অত্যধিক বেশী। নিম্নের তালিকার প্রদত্ত কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, কোয়ান্টাম কার্যকারিতার তাত্ত্বিক একক (1) মান প্রায় কোন ক্ষেত্রেই লক্ষিত হয় না।

### কোয়ান্টাম কার্যকারিতা

বিক্রিয়া	সুবেদী পদার্থ	তরঙ্গদৈর্ঘ্য, Å	কোয়ান্টাম কার্য- কারিতা (অণু/ কোয়ান্টাম). $\phi$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (গ্যাসীয়)	অনুপস্থিত	অতিবেগুনীয় নিকটবর্তী	2 HI
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ "	"	"	2 HBr
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ "	"	4200	1 $\text{Cl}_2$
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ "	"	4000 - 4360	$10^3 \text{HCl}$ পর্যন্ত
$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	$\text{Cl}_2$	4300	$2\text{O}_3$
আনথ্রাসিন - ডাইআনথ্রাসিন	অনুপস্থিত	3140, 3650	0.48
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ "	"	3100	7-80
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Oxalic acid)	"	2650	0.01
$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	"	3650	0.001
" " " (*)	$(\text{UO}_2^{+})$	2540-4550	0.5-0.6

(\*) এই বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতা এত স্থির থাকে যে, এইভাবে আলোকের শক্তির পরিমাণ পরিমাপ করা হয়।

**আলোক-সুবেদীকরণ ও সুবেদী পদার্থ (Photo-sensitisation and Sensitisers) :** আলোক-রসায়নের প্রথম সূত্র অনুযায়ী, কেবল শোষিত আলোকই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়। কিন্তু অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, কোন সিস্টেম স্বাভাবিক অবস্থায় আলোক বর্ণালীর যে অংশকে কিছুমাত্র শোষণ করিতে পারে না, অপর কোন ভিন্ন পদার্থের উপস্থিতিতে সিস্টেমটি ঐ আলোক দ্বারা রাসায়নিকভাবে প্রভাবিত হইতে পারে। সুবেদী পদার্থটি প্রথমে আলোক শোষণ করে এবং উহার মাধ্যমে সিস্টেমটিতে শক্তি সরবরাহ ঘটে। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, ওজোন আলোক-বর্ণালীর দৃশ্য অংশকে কিছুমাত্রও শোষণ করিতে পারে না বলিয়া উহার বিভাজন ক্রিয়ার উপর দৃশ্য আলোকের কোনরূপ প্রভাব নাই; কিন্তু অতি সামান্য পরিমাণ ক্লোরিন (যাহা দৃশ্য আলোককে শোষণ করে)-এর উপস্থিতিতে ওজোন দৃশ্য আলোকের প্রভাবে

বিভাজিত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় আলোক-সুবেদীকরণ এবং যে পদার্থের উপস্থিতি হেতু (এই ক্ষেত্রে ক্লোরিন) আলোক-সুবেদীকরণ ঘটয়া থাকে তাহাকে বলা হয় সুবেদী বা আলোক-সুবেদী পদার্থ।

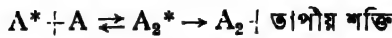
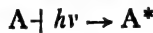
আলোক-সুবেদীকরণের আরও দুইটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হইল, (i) মার্কানীর উপস্থিতিতে গ্যাসীয়  $H_2$ -র H পরমাণুতে আলোক-সুবেদী বিরোজন, (ii) ইউরানিয়াম অক্সাইড,  $UO_2$  -এর প্রভাবে অক্সালিক অ্যাসিড দ্রবণের আলোক-সুবেদী বিভাজন। প্রকৃতিতে আলোক-সুবেদীকরণের সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ দৃষ্টান্ত হইল আলোক-সংশ্লেষণ ক্রিয়ায় ক্লোরোফিলের আলোক-সুবেদী ভূমিকা (বিস্তারিত আলোচনা পরে দ্রষ্টব্য)। শিল্পে আলোক-সুবেদীকরণের ব্যবহারিক প্রয়োগের সর্বপ্রধান উদাহরণ হইল প্যানক্রোমেটিক ফিল্ম প্রস্তুতি; সাধারণ ফটোগ্রাফীর ফিল্মে সুবেদী পদার্থ হিসাবে কিছু কিছু রঞ্জক পদার্থ যুক্ত করিয়া এইকণ ফিল্ম প্রস্তুত করা হয় যাহা দৃশ্য বর্ণালীর সকল অংশের দ্বারা প্রভাবিত হইয়া থাকে।

কয়েকটি আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার আঙ্গিক আলোচনা (Qualitative Discussion of Some Photochemical Reactions) : আলোকের প্রভাবে বহু বিভিন্ন ধরনের রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটয়া থাকে। অধিকাংশ বিক্রিয়াকে মোটামুটি দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে। প্রথম ধরনের বিক্রিয়াসমূহে বিকারক অণুগুলি প্রথমে আলোকের প্রভাবে পরমাণু ও মূলকে বিরোজিত হয় এবং অতঃপর উহাদের মধ্যে পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন বিক্রিয়া ঘটে। হ্যালোজেন সংযোজন, আলোক-বিশ্লেষণ (photolysis), ইত্যাদি বিক্রিয়া এই শ্রেণীর অন্তর্গত। দ্বিতীয় ধরনের বিক্রিয়ায় বিকারক অণুসমূহ আলোক শোষণ করিয়া উত্তেজিত হয়, কিন্তু বিরোজিত হয় না, এবং অতঃপর এই উত্তেজিত অণুটির সহিত নিকটবর্তী অস্থায়ী অণুর পারস্পরিক বিক্রিয়া এমন পথে নিষ্পন্ন হয় যে-পথে অগ্রসর হইবার সম্ভাব্যতা সাধারণতঃ নিতান্তই স্বল্প। দ্বি-অণু গঠন এবং অনেক জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া (যথা,  $C_6H_4O_2 + 2CH_3OH + h\nu \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2HCHO$ ) এই শ্রেণীর অন্তর্গত। কয়েকটি সাধারণ আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে আঙ্গিকভাবে নিম্নে আলোচনা করা হইল।

(ক) জৈব যৌগের হ্যালোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া : আলোকের প্রভাবে অনেক জৈব যৌগের হ্যালোজেন-সংযোজন বিক্রিয়া ঘটয়া থাকে। প্রাথমিক পর্যায়ে হ্যালোজেন অণুটি পরমাণুতে বিরোজিত হয় ( $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ ;  $Br_2 + h\nu = Br + Br$ ) এবং এই পরমাণুগুলি অতঃপর সরাসরিভাবে বিক্রিয়ার অংশগ্রহণ করে অথবা শৃঙ্খল বিক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটায় ( $H_2 + Cl_2$  বিক্রিয়ার আলোচনা দ্রষ্টব্য)। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, হ্যালোজেনসমূহ দৃশ্য আলোক

শেষে সক্ষম বলিয়া উহা ছালোজেন-সংশোধন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে কার্যকরী হইয়া থাকে।

(খ) অ্যানথ্রাসিনের দ্বি-অণু গঠন বিক্রিয়া : অ্যানথ্রাসিন এবং এই ধরনের অন্যান্য কোন কোন জৈব যৌগের দ্রবণকে অতিবেগুনী রশ্মিতে উদ্ভূক্ত রাখিলে উহাদের দ্বি-অণু গঠিত হয়। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, প্রাথমিক পর্যায়ে উত্তেজিত অ্যানথ্রাসিন অণু উৎপন্ন হয় এবং উহা অতঃপর অন্যান্য অ্যানথ্রাসিন অণুর সহিত গৌণ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে :



বিভিন্ন ধরনের দুইটি অণুর মধ্যেও এইরূপ বিক্রিয়া লক্ষ্য করা গিয়াছে। সিস্টেমটি অস্তিম অবস্থায় আলোকের সংস্পর্শে সাম্যাবস্থায় থাকে এবং এই কারণে এইরূপ সাম্যাবস্থাকে আলোক-নিশ্চল অবস্থা (Photostationary state) বলা হয়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সাধারণ অবস্থায় এই বিক্রিয়াটির সাম্যাবস্থা যে-স্থানে থাকে, এই নূতন সাম্যাবস্থাব অবস্থান তাহা অপেক্ষা ভিন্ন।

(গ) আলোক-সংশ্লেষণ (Photosynthesis) : উদ্ভিদ জগতে স্টাচ গঠন সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়া। সূর্যালোকের উপস্থিতিতে সবুজ উদ্ভিদগণের ক্লোরোফিলের অনুঘটন প্রভাবে বায়ুমণ্ডলীয় কার্বন ডাইঅক্সাইডের সহিত জলের বিক্রিয়ার স্টাচ উৎপন্ন হয় ; মোট সমীকরণটি নিম্নরূপ :



এই সমীকরণটির গুরুত্ব অপরিমিত, কারণ কেন্দ্রীয়-ঘটিত শক্তি ব্যতীত অন্যান্য সকল ধরনের শক্তি এবং মানুষের আহাৰের অধিকাংশের ইহাই অস্তিম মূল উৎস। এই বিক্রিয়াটির আভ্যন্তরীণ স্বরূপ অদ্যাবধি বিশেষ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই, কিন্তু ইদানীং বিভিন্ন আধুনিক প্রক্রিয়া, বিশেষতঃ তেজস্ক্রিয় অনুসরণকারী পদার্থ ব্যবহার করিয়া এই বিক্রিয়াটি সম্পর্কে বহু চমকপ্রদ ও আকর্ষণীয় তথ্যাদি জানা গিয়াছে ; তন্মধ্যে কয়েকটি নিম্নে আলোচনা করা হইল :—

(i) আলোক-সংশ্লেষণকালে যে অক্সিজেন বিমুক্ত হয় তাহার উৎস হইল জল ( $\text{CO}_2$  নহে) , সুতরাং এই বিক্রিয়াটিকে জল হইতে হাইড্রোজেন-অপসারণ বিক্রিয়া হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে।

(ii) যেহেতু জল বা কার্বন ডাইঅক্সাইড কোনটিই দৃশ্য আলোককে শোষণ করে না, অতএব স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এই বিক্রিয়াটিতে ক্লোরোফিল আলোক-স্ববেদী পদার্থরূপে কার্য করিতেছে। ক্লোরোফিল দৃশ্য বর্ণালীর লাল ও সবুজ

অংশকে শোষণ করে এবং এই উভয় শোষণ ক্রিয়াই আলোক-রাসায়নিক বিচারে সক্রিয়। সর্বাপেক্ষা অনুকূল অবস্থায় কার্বন ডাইঅক্সাইডের প্রত্যেকটি অণুর রাসায়নিক পরিবর্তনের জন্য পাঁচ হইতে ছয় কোয়ান্টাম আলোক শোষিত হয়। ইহা বিক্রিয়াটির শক্তি পরিবর্তন ঘটিত বিচারে কোয়ান্টাম কার্যকারিতার তাত্ত্বিক গণনাকৃত মানের সহিত যথেষ্ট সামঞ্জস্যপূর্ণ।

(iii) অনুসরণকারী পদার্থ হিসাবে তেজস্ক্রিয় কার্বন ডাইঅক্সাইড ( $^{14}\text{CO}_2$ ) ব্যবহারে দেখা গিয়াছে যে, সিস্টেমটিকে আলোকের সংস্পর্শে আনিবার প্রায় সঙ্গে সঙ্গেই ফর্মালডিহাইড, গ্লিসারালডিহাইড এবং এই ধরনের আরও বহু পদার্থ উৎপন্ন হয়। স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, আলোক-সংশ্লেষণ বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে বহুসংখ্যক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি মাত্র এবং এই বিক্রিয়াসমূহের প্রত্যেকটিই যথেষ্ট দ্রুতগতি বিক্রিয়া।

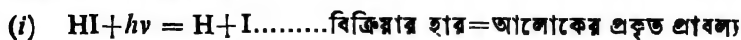
(ঘ) ফটোগ্রাফী-ঘটিত বিক্রিয়া : ফটোগ্রাফীর ফিল্ম মূলতঃ জিলেটিনে সংবদ্ধ সিলভার হ্যালাইড (প্রধানতঃ  $\text{AgBr}$ ) কেলাসেব একটি স্তর মাত্র। আলোকের সংস্পর্শে ফিল্মের উপর আলোকিত বস্তুটির একটি লীন প্রতিচ্ছবি (latent image) সৃষ্টি হয় এবং ডেভেলপিং (developing) ও ফিক্সিং (fixing) প্রক্রিয়ার পর সাধারণ ফটোগ্রাফ পাওয়া যায়। আলোক সংশ্লেষণের দ্বারা এই ক্ষেত্রেও অসমসত্ত্ব সিস্টেমটির উপর আলোকের ক্রিয়া অদ্যাবধি পুরাপুরি বুঝা সম্ভব হয় নাই। বিজ্ঞানীদের ধারণা এই যে, সম্ভবতঃ প্রাথমিক পর্যায়ে একটি ব্রোমাইড আয়ন এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ করিয়া ব্রোমিন পরমাণু ও ইলেকট্রন উৎপন্ন করে ( $\text{Br}^- + h\nu = \text{Br} + e$ )। ব্রোমিন পরমাণুটি অভঃপর জিলেটিনের সহিত বিক্রিয়ার ফলে অপসারিত হয়। ইলেকট্রনটি  $\text{AgBr}$  কেলাসের অভ্যন্তরে মোটামুটিভাবে সচল অবস্থায় থাকিয়া যায় এবং অবশেষে সিলভার আয়নের সহিত মিলিত হইয়া নিন্তড়িং সিলভার পরমাণু উৎপন্ন করে। সুতরাং আলোকের প্রভাবে ফটোগ্রাফীর ফিল্মের কোন কোন স্থানে সিলভার দানা বাঁধে এবং ডেভেলপিং প্রক্রিয়ায় ব্যবহৃত বিজারক পদার্থটি এই বিজারণ প্রক্রিয়াটিকে সম্পূর্ণ করে ; ইহাও ফিল্মের যে অংশে আলোক পড়িয়াছে সেই স্থানে শাভব সিলভারের কালো দাগ সৃষ্টি হয়। ফিক্সিং প্রক্রিয়ার ব্যবহৃত ‘হাইপো’ দ্রবণটি অপরিবর্তিত সিলভার ব্রোমাইডকে দ্রবীভূত করিয়া ‘নেগেটিভ’ উৎপন্ন করে। অবশ্য, সিলভার ব্রোমাইড দৃশ্য বর্ণালীর কেবল নীল অংশের প্রতি অনুভূতিশীল এবং এই কারণে আগেকার দিনের ফটোগ্রাফীতে লাল এবং লাল ধরনের বর্ণ কালো দেখাইত। আধুনিক প্যানক্রোমেটিক ফিল্মে আলোক-সুবেদী পদার্থরূপে এমন কিছু কিছু রঞ্জক পদার্থ ব্যবহার করা হয় যাহা সিলভার ব্রোমাইড কেলাসকে দৃশ্য বর্ণালীর সকল অংশের



প্রতি অনুভূতিশীল করিয়া তোলে এবং ইহার ফলে যে বস্তুর ফটো লওয়া হয় খালি চোখে তাহাতে বিভিন্ন বর্ণের গাঢ়ত্বের স্বরূপ তারতম্য লক্ষিত হয় অতিম ফটোগ্রাফেও তাহা মোটামুটি একইভাবে ধরা পড়ে। উপযুক্ত আলোক-সুবেদী পদার্থ ব্যবহার করিয়া অবলোহিত ফটোগ্রাফি, অর্থাৎ দৃশ্য আলোকের অনুপস্থিতিতে ফটো তোলাও সম্ভব হইয়াছে।

**আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার মাত্রিক আলোচনা** (Quantitative Study of Photochemical Reactions): পরমাণু ও মুক্ত-মূলকের (free radical) রসায়নে আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সবিশেষ গুরুত্বচেষ্টা ইদানীং গ্যাসীয় ও দ্রবণ অবস্থায় (এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে কঠিন অবস্থায়ও) এই ধরনের বহু বিক্রিয়ার মাত্রিক বৈশিষ্ট্য সম্পর্কে যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য গবেষণা করা হইয়াছে। বস্তুতঃপক্ষে, পরমাণু ও মুক্ত-মূলক গঠন এবং উহাদের রাসায়নিক বিক্রিয়া পর্যালোচনা করার সর্বাপেক্ষা সরল ও সুনিশ্চিত উপায় হইল আলোক-রাসায়নিক সক্রিয়করণ। যথা, অ্যাসিটোন বাষ্পের উপর অতিবেগুনী রশ্মির প্রভাবে অ্যাসিটোন অণুটি দুইটি মূলকে বিভাজিত হইয়া যায় ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$ ) ; সুতরাং এই সিস্টেমের রসায়ন প্রকৃতপক্ষে মিথাইল ও অ্যাসিটাইল মূলকের রসায়ন মাত্র। অনুরূপভাবে, মার্কারির উপস্থিতিতে হাইড্রোজেন অণুর আলোক-সুবেদী বিয়োজনে অতি সহজেই হাইড্রোজেন পরমাণু উৎপন্ন হয় এবং এই পরমাণুর রাসায়নিক বিক্রিয়া অতঃপর পর্যালোচনা করা সম্ভব। আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাহায্যে এইভাবে কয়েক শতপ্রকার মুক্ত পরমাণু ও মূলক উৎপন্ন করা হইয়াছে এবং উহাদের রাসায়নিক বিক্রিাদি (প্রায়শঃই অত্যধিক জটিল) সম্পর্কে গবেষণা করা হইয়াছে। নিম্নে হ্যালোজেন-ঘটিত সরল ধরনের দুইটি আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

(ক) **হাইড্রোজেন অক্সোডাইডের বিভাজন** : বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি এবং  $\text{HBr}$ -এর অনুরূপ বিভাজন বিক্রিয়ার কোরান্টাম কার্যকারিতার মান হইল দুই (অর্থাৎ,  $\phi=2$ )। বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিত পর্যায়ে নিম্পন্ন হইয়া থাকে।



তদ্বীর গণনা করিলে উপরের অন্তর্ধান হইতে ইহা সহজেই দেখান যায় যে :—

মোট বিক্রিয়ার হার (যির অবস্থায়)  $= 2 \text{ Intensity (প্রকৃত মান) }।$  প্রথম

বিক্রিয়াটিতে খুব সম্ভবতঃ একটি সাধারণ হাইড্রোজেন পরমাণু ( নিম্নতম শক্তি-স্তরে অবস্থিত ) এবং একটি 'উত্তেজিত' আয়োডিন পরমাণু উৎপন্ন হয়, এবং হাইড্রোজেন পরমাণুটি অতঃপর অপর কোন HI অণুর সহিত বিক্রিয়া করে ( (ii) নং বিক্রিয়া ) । এইরূপ ব্যাখ্যা বিক্রিয়াটির পরীক্ষামূলক গভীর বৈশিষ্ট্য ও কোয়ান্টাম কার্য-কারিতার মানের ( দুই ) সঠিত সম্পূর্ণ সঙ্গতিপূর্ণ ।

(খ) হাইড্রোজেন-ক্লোরিন বিক্রিয়া : ক্লোরিন যে আলোককে শোষণ করে, ( সবুজ বা তদপেক্ষা উচ্চতর কম্পাঙ্কযুক্ত আলোক ) হাইড্রোজেন ও ক্লোরিনের মিশ্রণকে সেই আলোকে উত্ত্বজ্ঞ রাখিলে অত্যন্ত দ্রুতগতিতে উহাদের পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটে, এমন কি অনেক সময় প্রবল বিস্ফোরণ ঘটিতেও দেখা যায় । এই বিক্রিয়াটির কোয়ান্টাম কার্যকারিতার (  $\phi$  = উৎপন্ন HCl অণুর সংখ্যা ও শোষিত আলোক কোয়ান্টামের সংখ্যার অনুপাত ) মান অত্যধিক, অনেক ক্ষেত্রে প্রায় এক লক্ষ বা তদপেক্ষাও বেশী । ইদানীং প্রমাণিত হইয়াছে যে, এই বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে শৃঙ্খল বিক্রিয়া :

- (i)  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} \cdot + \text{Cl} \cdot \dots\dots\dots$  প্রারম্ভ  
 (ii)  $\text{Cl} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H} \cdot$   
 (iii)  $\text{H} \cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl} \cdot$  }  $\dots\dots$  শৃঙ্খলের ব্যাপ্তি  
 (iv)  $\text{Cl} \cdot + \text{Cl} \cdot + \text{তৃতীয় বস্তু} \rightarrow \text{Cl}_2 \dots$  শৃঙ্খলের সীমিতকরণ

আলোকের প্রভাবে (i) নং বিক্রিয়া অনুযায়ী প্রথমে ক্লোরিন পরমাণু উৎপন্ন হয় । ক্লোরিন পরমাণু অতঃপর অতিদ্রুত একটি হাইড্রোজেন অণুর সহিত বিক্রিয়া করিয়া HCl ও একটি হাইড্রোজেন পরমাণু উৎপন্ন করে ( (ii) নং বিক্রিয়া ) , এবং, এই হাইড্রোজেন পরমাণুটির সহিত অতিদ্রুত একটি ক্লোরিন অণুর বিক্রিয়ায় HCl ও একটি ক্লোরিন পরমাণু উৎপন্ন হয় ( (iii) নং বিক্রিয়া ) । সুতরাং, (ii) ও (iii) নং বিক্রিয়া দুইটি একটি বিক্রিয়া-চক্রকে সম্পূর্ণ করে, অর্থাৎ একটি ক্লোরিন পরমাণু লইয়া শুরু করিলে দুই অণু HCl উৎপন্ন হইবার পর পুনরায় অপর একটি ক্লোরিন পরমাণু ফিরিয়া পাওয়া যায় । স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, এইরূপ শৃঙ্খল বিক্রিয়া মাত্রাহীনভাবে অনিদিষ্টকাল চলিতে পারে, অর্থাৎ এক কোয়ান্টাম আলোক বহুসংখ্যক  $\text{H}_2$  ও  $\text{Cl}_2$  অণুর রাসায়নিক সংযোগ ঘটাইতে পারে । অবশ্য বিক্রিয়া-আধারের গাত্র অথবা কোন নিষ্ক্রিয় অণু ইত্যাদির ভায়ে কোন তৃতীয় বস্তুর উপস্থিতিতে কিছু কিছু ক্লোরিন পরমাণুর পারস্পরিক মিলনের ফলে উহার শৃঙ্খলের ব্যাপ্তিতে আর অংশ গ্রহণ করিতে পারে না ( এই অভিমান্যর তাপ-উদ্গারী বিক্রিয়াটিতে উভূত তাপ অপসারণের

অতী তৃতীয় বস্তুটির প্রয়োজন)। অক্সিজেনের উপস্থিতি এই বিক্রিয়াটির পক্ষে ক্ষতিকারক, কারণ উহা  $H + O_2 = HO_2$  বিক্রিয়া দ্বারা H-পরমাণু অপসারণ করিয়া শৃঙ্খলের ব্যাপ্তিতে বিঘ্ন ঘটায়। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সিস্টেমে হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন পরমাণুর অতি স্বল্প কিন্তু সুনির্দিষ্ট কোন গাঢ়ত্ব সর্বদাই বজায় থাকে এবং এই কারণে উহাদের এই অবস্থাকে বলা হয় স্থির অবস্থা বা নিশ্চল অবস্থা (steady state)।

বিক্রিয়াটির আভ্যন্তরীণ কলাকৌশলের উল্লিখিতরূপ ব্যাখ্যার ভিত্তিতে শুদ্ধগত-ভাবে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে যে,

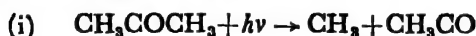
$$HCl\text{-এর উৎপাদন হার, } -\frac{dHCl}{dt} \propto [H_2] \sqrt{\phi \times \text{প্রাবল্য}}$$

পরীক্ষাগত ত্রুটি সাপেক্ষে বাস্তব ফলাফল ইহার সহিত যথেষ্ট সঙ্গতিপূর্ণ :

(গ) অ্যাসিটোনের আলোক-বিশ্লেষণঃ অ্যাসিটোন বাষ্পকে প্রায়-অতি-বেগুনী আলোকে ( $3300\text{\AA}$  বা স্বল্পতর তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট) উপস্থাপিত করিলে উহা বিভাজিত হয় ; মূল বিক্রিয়াটি নিম্নলিখিতরূপ :



এই বিক্রিয়াটির কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান এক অপেক্ষা অনেক কম (প্রায়  $1/6$ ), ইহার কারণ, মূল বিক্রিয়াটি (i), (ii) ও (iii) নং সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত পথে নিম্পন্ন হইলেও মুক্ত-মূলকসমূহের বেশ কিছু অংশ (iv) নং সমীকরণ অনুযায়ী বিক্রিয়া করিয়া পুনরায় অ্যাসিটোন উৎপন্ন করে। ইহা ব্যতীত, শোষিত প্রত্যেক আলোক কোয়ান্টামই অ্যাসিটোন অণুকে বিয়োজিত করিতে সমর্থ হয় না, কারণ প্রায় ক্ষেত্রেই  $C=O$  মূলক দ্বারা শোষিত শক্তি পুরাপুরিভাবে  $C-C$  বন্ধনে সীমাবদ্ধ থাকিবার সুযোগ পায় না।



পুনর্মিলন-ঘটিত এই (iv) নং বিক্রিয়ার ফলেই কোয়ান্টাম কার্যকারিতা হ্রাস পায়।

মিথাইল অক্সোডাইডের আলোক বিশ্লেষণ বিক্রিয়ায় এই প্রকার পুনর্মিলনের গুরুত্ব আরও বেশী ; এই শেযোক্ত বিক্রিয়ার কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান প্রায়  $1/100$ । মূল বিক্রিয়াটি যদিও  $CH_3I + h\nu \rightarrow CH_3 + I$ , কিন্তু উৎপন্ন  $CH_3$  ও  $I$  অত্যন্ত বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করিয়া প্রধানতঃ পরস্পর পুনর্মিলিত হইয়া

$\text{CH}_3\text{I}$  গঠন করে এবং এই কারণেই কোয়ান্টাম কার্যকারিতার মান এত কম হইয়া থাকে।

**আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়ার সর্বব্যাপকতা** (Universality of Photochemical Reactions) : পূর্বেই দেখান হইয়াছে যে, আলোক কোয়ান্টামের মান ( $Nh\nu$ ) অনেক ক্ষেত্রেই সক্রিয়করণ শক্তির ( $E$ ) সহিত তুলনীয় এবং অতি-বেগুনী আলোকের ক্ষেত্রে বন্ধন-শক্তির সমপর্যায়ভুক্ত। সুতরাং, কোন অণু এক কোয়ান্টাম আলোক শোষণ করিলে এই শোষিত শক্তি রাসায়নিক বন্ধনের কম্পন শক্তিতে রূপান্তরিত হইয়া বন্ধনটি বিভাজিত হইবার যথেষ্ট সম্ভাবনা দেখা দেয় এবং সেই জন্যই আলোকের (অনেক সময়ে সক্রিয় অণু বা মূলক সৃষ্টির মাধ্যমে) রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটাইবার ক্ষমতা অত্যন্ত সর্বব্যাপক। বস্তুতঃ এই সব ক্ষণস্থায়ী মুক্ত মূলকের সহস্রে জ্ঞান লাভ করিবার একটি অত্যাধুনিক পদ্ধতি—যাহাকে ফ্ল্যাশ আলোক-বিভাজন (Flash Photolysis) বলা হয়—UV-আলোকের এই ক্ষমতার উপর প্রতিষ্ঠিত। প্রায়  $10^{-1}$  সেকেন্ড স্থায়ী UV-আলোকের ফ্ল্যাশ পর্যায়ক্রমে গ্যাসটির মধ্য দিয়া পাঠান হয় ও মধ্যবর্তী অন্ধকার সময়ে সিস্টেমের আলোক বর্ণালীর ক্রমাগত ফটো লওয়া হয়। ইহা দ্বারা বিভাজিত অণু ও মূলকসমূহের রাসায়নিক প্রকৃতি সম্বন্ধে বহুপ্রকার তথ্য জানা যায়। উপরন্তু গত দশ পনের বৎসব ধরিয়া পরীক্ষাগার ও শিল্পে উভয় ক্ষেত্রেই বহু প্রকার জৈব-রাসায়নিক সংশ্লেষণ, সৌর শক্তি সংরক্ষণ, তথ্যস্মরণ-কোষ (photochemical memory device)—ইত্যাদিতে আলোক রসায়নের সাহায্য লওয়া হইতেছে ও এই প্রকার প্রয়োগ পদ্ধতি ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইতেছে।

### প্রশ্নমালা

1. টীকা লিখ :—(i) কোয়ান্টাম কার্যকারিতা, (ii) আলোক-সূবেদী পদার্থ, (iii) আলোক-সংশ্লেষণ, (iv) ফটোগ্রাফীর ফিল্মের আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া (v) শৃঙ্খল বিক্রিয়া, (vi) প্রতিপ্রভা ও অনুপ্রভা, এবং (vii) আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়ার সার্বজনীনতা।

2. আলোকের প্রভাবে হাইড্রোজেন ব্রোমাইডের উৎপত্তি ও বিভাজন বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা কর।

3. কোয়ান্টাম কার্যকারিতা সম্পর্কে সবিশেষ উল্লেখসহ হাইড্রোজেন-ক্লোরিন আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়াটি সম্পর্কে আলোচনা কর।

# পঞ্চম খণ্ড

## পৃষ্ঠতল রসায়ন

### ( SURFACE CHEMISTRY )

About one-half of the universe is believed to exist in the form of particles."

—Clyde Orr

(Fine Particle Measurement)

### ত্রয়োবিংশ অধ্যায়

অধিশোষণ এবং অণু-আন্তঃতলীয় ঘটনা

( Adsorption and Other Interfacial Phenomenon )

**সূচনা ( Introduction ) :** অ্যামোনিয়া গ্যাসপূর্ণ কোন আবদ্ধ পাত্রে একখণ্ড নারিকেল-চারকোল প্রবেশ করাটলে দেখা যায়, চারকোল খণ্ডটি যথেষ্ট পরিমাণ অ্যামোনিয়া দ্রুত টানিয়া লয়। শুধু অ্যামোনিয়া নহে, বস্তুতঃপক্ষে যে-কোন গ্যাসই চারকোল দ্বারা অজ্ঞাধিক পরিমাণে এইভাবে গৃহীত হয় ; কয়েকটি গ্যাসের ক্ষেত্রে বাস্তব পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিয়ে প্রদত্ত হইল।

গ্যাস	1 সি. সি চারকোল দ্বারা অধিশোষিত গ্যাসের আয়তন	
	0 C	-85°C
আর্গন	12	175
অক্সিজেন	18	250
কার্বন মনক্সাইড	21	190
নাইট্রোজেন	15	155
হাইড্রোজেন	4	135
হিলিয়াম	2	15

পরীক্ষা দ্বারা সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, গৃহীত গ্যাসটি চারকোলের কেবল উপরিভলেই আবদ্ধ থাকে, উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করে না। সর্বাধিক সহজ প্রমাণ এই যে, ঐ একই চারকোল খণ্ডটিকে যদি অধিকতর সূক্ষ্মভাবে বিচূর্ণ করিয়া প্রতি একক ভরের জন্য পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করা হয়, তাহা

হইলে উহা আরও বেশী পরিমাণ গ্যাস শোষণ করিতে সমর্থ হয়। কোন পদার্থের উপরিতলে অপর কোন পদার্থের (এই ক্ষেত্রে, গ্যাসীয় পদার্থ) এইভাবে কেন্দ্রীভূত হওয়ার পদ্ধতিকে বলা হয় অধিশোষণ (Adsorption)। সুতরাং, অধিশোষণ একপ্রকার পৃষ্ঠতল-সম্পর্কিত ঘটনা এবং এই কারণে উহা যথেষ্ট দ্রুতগতি পদ্ধতি ; পক্ষান্তরে, সাধারণ শোষণক্রিয়া ( Absorption ) মন্থরগতি পদ্ধতি, কারণ এই ক্ষেত্রে শোষিত পদার্থটি শোষক পদার্থের অভ্যন্তরে পরিব্যাপিত হয়। পৃষ্ঠ-তলের ক্ষেত্রফল যত বৃদ্ধি পাইবে অধিশোষণের মাত্রা স্বভাবতঃই তত বৃদ্ধি পাইবে, এবং এই কারণেই অতি সূক্ষ্ম রক্তীয় (porous) কঠিন পদার্থ অতি উত্তম অধিশোষক হিসাবে কার্য করে, যথা চারকোল, সিলিকা জেল, কিসেলগুট ও বেটোনাইট জাতীয় মৃত্তকা, ইত্যাদি ; প্রতি গ্রাম সক্রিয় চারকোলের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল প্রায় 400 হইতে 900 বর্গমিটার (1/5 Acre) ( অর্থাৎ, এক একরের এক-পঞ্চমাংশের অধিক )।

সুখু গ্যাসই নহে, তরল পদার্থ এবং দ্রবণস্থিত বিভিন্ন পদার্থও উপযুক্ত অধিশোষক পদার্থে অধিশোষিত করা যাইতে পারে ; চারকোল দ্বারা শর্করা ( চিনি ) দ্রবণের বর্ণ অন্তর্হিতকরণ ইহার দৃষ্টান্ত।

নামকরণ ( Nomenclature ) : যে পদার্থের পৃষ্ঠতলের উপর গাঢ়ত্বের বৃদ্ধি ঘটে তাহাকে বলা হয় অধিশোষক পদার্থ ( Adsorbent ) ( যথা, উল্লিখিত উদাহরণের ক্ষেত্রে চারকোল ), পৃষ্ঠতলের উপর যে পদার্থটি গৃহীত হয় তাহাকে বলা হয় অধিশোষিত পদার্থ ( Adsorbate ) এবং ডিন দশ। দুইটির মধ্যবর্তী যে সাধারণ তলে অধিশোষিত অণুর গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি ঘটে তাহাকে বলা হয় আন্তঃ-তল ( Interface )।

দুই প্রকার অধিশোষণ ( Two Types of Adsorption ) : বিজ্ঞানীদের ধারণা, অধিশোষণ ক্রিয়ার দুই প্রকার বল ক্রিয়া করে। প্রথম প্রকার বল হইল যুদ্ধ ভ্যান-ডার-ওয়ালস্ বল ( ৬৭ পৃষ্ঠা ), যাহার প্রভাবে গ্যাসীয় অণুসমূহ তরলে ঘনীভূত হয়। যে ধরনের অধিশোষণ ক্রিয়া এই জাতীয় বলের প্রভাবে নিম্পন্ন হয় তাহাকে বলা হয় ভৌত অধিশোষণ ( Physical Adsorption )। দ্বিতীয় প্রকার বল প্রথমোক্ত বল অপেক্ষা অনেক অধিক শক্তিশালী এবং যে বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে রাসায়নিক সংযোগ ঘটিয়া থাকে এই বল অনেকাংশে তাহার অনুরূপ। এই জাতীয় বলের প্রভাবে সংঘটিত অধিশোষণ ক্রিয়াকে বলা হয় রাসায়নিক অধিশোষণ ( Chemisorption ) বা সক্রিয় অধিশোষণ ( Activated Adsorption ) ; কারণ, এই জাতীয় অধিশোষণ

ক্রিয়ার যথেষ্ট অধিক মানের সক্রিয়করণ-শক্তি (E) প্রয়োজন হয় (ইহার পরীক্ষাগত তাৎপর্য এই যে, তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে অধিশোষণের হার যথেষ্ট উল্লেখযোগ্যরূপে পরিবর্তিত হয়)। উল্লিখিত দুই প্রকার অধিশোষণ ক্রিয়া সম্পর্কে নিয়ে মোটামুটি বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

**ভৌত অধিশোষণ (Physical Adsorption) :** ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যসূচক লক্ষণসমূহ নিয়ে প্রদত্ত হইল :

(i) স্বাভাবিকতার অভাব : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, এইরূপ অধিশোষণ ক্রিয়া মৃৎ ধরণের আন্তঃ-আণবিক ভ্যান-ডার-ওয়ালস্ বলের প্রভাবে ঘটিয়া থাকে। যেহেতু যে-কোন দুইটি পদার্থের মধ্যেই এইরূপ বল বর্তমান, অতএব এই জাতীয় অধিশোষণে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের পৃষ্ঠতল যে কেবলমাত্র কয়েকটি বিশেষ বিশেষ গ্যাসকেই আকর্ষণ করিবে তাহা নহে, গ্যাস অথবা বস্তু পদার্থটির প্রকৃতি উপর ইহা বিশেষ নির্ভর করে না।

(ii) তাপমাত্রার প্রভাব : অতি নিম্ন তাপমাত্রায়ও ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়া যথেষ্ট সুদৃঢ়ভাবে ঘটিয়া থাকে। ইহার কারণ সহজেই বোঝা যায়। প্রথমতঃ, অধিশোষণ একটি তাপ-উদ্ধারী বিক্রিয়া, সুতরাং ল্যা শাতেলিয়ের নীতি (পৃঃ ৩১৬) অনুসারে তাপমাত্রা হ্রাসের সহিত অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাইবে। উপরন্তু যেহেতু ভৌত অধিশোষণের চালক বল (ভ্যান-ডার ওয়ালস্ শক্তি) গ্যাসকে তরলীভূত করে, সুতরাং নিম্ন তাপমাত্রায় এই বলের ক্রিয়া বৃদ্ধি পাইবে। দ্বিতীয়তঃ, যেহেতু সক্রিয়করণ শক্তির মান এ ক্ষেত্রে প্রায় শূন্য ( $E \approx 0$ ) সেজন্য নিম্ন তাপ-মাত্রাতেও অধিশোষণের হার বিশেষ কমে না।

(iii) চাপের প্রভাব : চাপবৃদ্ধি যেহেতু তরলীকরণের পক্ষে অনুকূল, অতএব, চাপের সহিত ভৌত অধিশোষণ স্বভাবতঃই বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। সম্পৃক্ত চাপের নিকটবর্তী অবস্থায় (অর্থাৎ,  $P/P_0$  একক মানের প্রতি অগ্রসবমান) বহুস্তরীয় অধিশোষণ শুরু হয় এবং ইহার ফলে চাপ বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণ অতি দ্রুত বৃদ্ধি পাইতে চেষ্টা করে। উপরন্তু, যেহেতু কৈলিক নলের অভ্যন্তরে যে-কোন তরলের পৃষ্ঠতলের বক্রতাহেতু বাষ্পচাপের মান স্বাভাবিক বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশী হইয়া থাকে, সেহেতু অধিশোষকের সুক্ষ্ম ছিদ্রের মধ্যে গ্যাসের তরলীভবন যথেষ্ট অধিক মাত্রায় ঘটিয়া থাকে ; ইহাকে কৈলিক তরলীভবন (capillary condensation) বলা হয়।

(iv) গ্যাসের প্রকৃতি : গ্যাসকে তরলে রূপান্তরকারী আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ বল যেহেতু ভৌত অধিশোষণের মূল কারণ, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, যে

গ্যাস যত সহজে তরলীভবনযোগ্য (অর্থাৎ, স্ফুটনাংক যত বেশী) তাহার ভৌত অধিশোষণের মাত্রা তত বেশী।

(v) অধিশোষণ-তাপ : ভৌত ও রাসায়নিক উভয় প্রকার অধিশোষণেই তাপ উদ্ভূত হইয়া থাকে, কিন্তু ভৌত অধিশোষণের তাপ রাসায়নিক অধিশোষণের তাপ অপেক্ষা সাধারণতঃ অনেক কম, মোটামুটিভাবে 5000 ক্যালোরি/মোল বা উহার কাছাকাছি ; এই মান বাষ্পীভবন-তাপের সহিত তুলনীয়।

**ভৌত অধিশোষণের উদাহরণ (Examples of physical Adsorption) :** ভৌত অধিশোষণের সর্বাপেক্ষা উল্লেখযোগ্য দৃষ্টান্ত হইল তরল-নাইট্রোজেন-তাপমাত্রাব নিকটবর্তী অবস্থায় অক্সিজেন বা প্রায়শঃ উপর নাইট্রোজেনের অধিশোষণ। সক্রিয় কার্বন-ঘটিত অধিশোষণ অনেকাংশই ভৌত অধিশোষণ (যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় কার্বন-গ্যাসের সূক্ষ্ম ছিদ্রে অধিশোষিত গ্যাসের অধিকাংশেরই কৈলিক তরলীভবন ঘটে) এবং কোন কোন ক্ষেত্রে উহার সহিত রাসায়নিক অধিশোষণেরও সংমিশ্রণ ঘটে।

**রাসায়নিক অধিশোষণ (Chemisorption) :** রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়ার বৈশিষ্ট্য নিম্নরূপ :

(i) অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতি : রাসায়নিক বন্ধন গঠনের স্থায় রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়াও অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতিবিশিষ্ট — যথা, ধাতুর উপর অক্সিজেন অধিশোষণের ফলে ধাতব অক্সাইড স্তরের উৎপত্তি (বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুরের ধ্রুপদী পরীক্ষায় টাংস্টেন ধাতুর উপর অক্সিজেনের অধিশোষণের ফলে উহার গায়ে টাংস্টেন অক্সাইডের একটি এক-আণবিক আস্তরণের উৎপত্তি), জোটেমুক্ত (unpaired)  $d$ -কক্ষক ( $d$ -orbital)-বিশিষ্ট সন্ধি-মৌলসমূহের উপরে হাইড্রোজেনের অধিশোষণের ফলে উহার বিয়োজন এবং হাইড্রাইডের আস্তরণের উৎপত্তি (৪৮২ পৃষ্ঠার 106 নং চিত্র প্রকৃষ্ট), সক্রিয় চারকোলের উপরে অক্সিজেন অধিশোষণ কার্বনের অক্সাইডের উৎপত্তি, ইত্যাদি।

(ii) তাপমাত্রার প্রভাব : অনেক রাসায়নিক যোজনা-বিক্রিয়ার স্থায় রাসায়নিক অধিশোষণও অতিমাত্রায় তাপ-উদ্গারী ক্রিয়া ; সুতরাং, ল্য স্থাতেলিয়ার উপপাদ্য অনুযায়ী, নিম্নতর তাপমাত্রায় অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাওয়া উচিত। কিন্তু, সক্রিয়করণ-শক্তির মান ( $E$ ) যথেষ্ট বেশী হওয়ার দরুন, তাপমাত্রা হ্রাস করিলে অধিশোষণের হার অতিক্রান্ত হ্রাস পায় এবং যথেষ্ট নিম্ন তাপমাত্রায় অধিশোষণ এত মন্থরগতিতে ঘটে যে উহা বুঝা কষ্টকর। সেইজন্যই সাধারণতঃ বলা হয় যে, ভৌত অধিশোষণ নিম্ন তাপমাত্রায় এবং রাসায়নিক



অধিশোষণ অপেক্ষাকৃত উচ্চ তাপমাত্রায় ঘটিয়া থাকে এবং কোন কোন ক্ষেত্রে একই সিস্টেমে উভয় প্রকার অধিশোষণও ঘটিতে পারে (যথা, আয়রণের উপর হাইড্রোজেনের অধিশোষণ)।

তাপগতীয় ব্যাখ্যা :—অধিশোষণ ক্রিয়ায় সর্বদাই কিছু পরিমাণ এন্ট্রপি হ্রাস [ $\Delta S = (-)$  অধিকতর সুবিন্যস্ত] ও যুক্ত-শক্তি হ্রাস ( $\Delta G = (-)$  স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতি) ঘটে বলিয়া উহা সর্বদাই তাপ-উদ্গাবী ধরনের হইতে হইবে (অর্থাৎ,  $\Delta H$ -এর মান ঋণাত্মক ; ১৯৬ পৃষ্ঠার ১০.১৭ নং সমীকরণ দ্রষ্টব্য।)

(iii) চাপের প্রভাব : আয়তন-হ্রাসযুক্ত রাসায়নিক বিক্রিয়ার দ্বারা রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রেও চাপ বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণের মাত্রা বৃদ্ধি পাইয়া থাকে এবং বিভিন্ন শিল্পক্ষেত্রে অনুগটন ক্রিয়ার বাবহাবিক প্রয়োগকালে প্রায় ক্ষেত্রেই অতি উচ্চ চাপ ব্যবহারের ইহাই অনাত্ম কারণ।

(iv) গ্যাসের প্রকৃতি (Nature of Gas) : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়া অত্যন্ত সুনির্দিষ্ট প্রকৃতিবিশিষ্ট, এবং এত কারণে অধিশোষক পদার্থের সহিত যে-সকল গ্যাসের যৌগ গঠনের সম্ভাবনা আছে কেবলমাত্র তাহাদের ক্ষেত্রেই রাসায়নিক অধিশোষণ ঘটিয়া থাকে।

(v) অধিশোষণ-তাপ : রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রে অধিশোষণ তাপের মান সাধারণতঃ যথেষ্ট অধিক (মোটামুটিভাবে ২০,০০০ হইতে ৪০,০০০ ক্যালরি) এবং বিভিন্ন সাধারণ বিক্রিয়া-তাপের সহিত তুলনীয়।

ভৌত অধিশোষণ (Physisorption)	রাসায়নিক অধিশোষণ (Chemisorption)
১. ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল ইহাৰ কারণ।	১. বাসা বন্ধ যোজ্যতা বন্ধন ইহাৰ মূল শক্তি।
২. উত্তম পবাবর্তা প্রকৃতি (অধিশোষিত গ্যাসটি পাম্প কবিতা প্রায় সম্পূর্ণ বাহিৰ কবিতা; লুপ্তা যায়)।	২. পবাবর্তা অসম্পূর্ণ প্রকৃতি (অধিশোষিত গ্যাস মাত্র আংশিক ভাবে পাম্প কবিতা বাহিৰ কবা যায়)।
৩. উচ্চ চাপে বহু-আণবিক স্তর গঠন কবিতাৰ প্রবণতা।	৩. সাধাবণতঃ এক-আণবিক স্তর (Langmuir-এব ধ্রুপদী গবেষণা) গঠিত হয়।
৪. অধিশোষণ তাপের মান কম, অর্থাৎ গ্যাসের তরলীভবনের মতন।	৪. অধিশোষণ তাপের মান বেশী, অর্থাৎ রাসায়নিক বিক্রিয়ার মতন।
৫. সক্রিয়করণ শক্তি, $E \approx 0$	৫. সক্রিয়করণ শক্তি যথেষ্ট বেশী। (রাসায়নিক বিক্রিয়ার দ্বারা)।

**ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের পার্থক্য :** ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের মূল বৈশিষ্ট্যগুলি যদিও উপরে আলোচনা করা হইয়াছে, কিন্তু ইহা বিশেষভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতি দুইটির আভ্যন্তরীণ স্বরূপের পার্থক্যই সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ। ভৌত অধিশোষণ ক্রিয়ার মূল কারণ হইল অনির্দিষ্ট প্রকৃতি বিশিষ্ট ভ্যান-ডার-ওয়াালস্ বল, যাহা যে-কোন দুইটি অণুর মধ্যে সার্বজনীনভাবে ক্রিয়াশীল। অপরপক্ষে, রাসায়নিক অধিশোষণ ক্রিয়া যে-বলের প্রভাবেই নিম্পন্ন হউক, তাহা যোজ্যতা বল, অর্থাৎ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে রাসায়নিক সংযোগ সৃষ্টিকারী বলের অনুরূপ। এই পার্থক্য উপরের তালিকায় সাবাংশিত করা হইয়াছে।

**চাপ ও গাঢ়ত্বের প্রভাব (Effect of Pressure and Concentration) :** গ্যাস বা বাষ্পের চাপ বৃদ্ধি করিলে, অথবা কোন দ্রবণের দ্রাব্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করিলে অধিশোষণ অধিকতর মাত্রায় ঘটে। পর্বীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, চাপ বৃদ্ধির ফলে অধিশোষণের বৃদ্ধি চাপের সমানুপাতিক নহে, উহা অপেক্ষা সামান্য কম, এবং এই কাবণেই বিজ্ঞানী ফ্রয়েণ্ডলিশ (Freundlich) প্রস্তাব করেন যে, অধিশোষণের মাত্রা চাপের কোন ভগ্নাংশিক ঘাতের সমানুপাতিক হইবে। চাপ ও অধিশোষণের পারস্পরিক সম্পর্ক নির্দেশক সমীকরণটিকে ফ্রয়েণ্ডলিশ্ অধিশোষণ সমতাপীয় (Freundlich Adsorption Isotherm) বলা হয়।

$$\frac{x}{m} = kP^n, \text{ অর্থাৎ } \left(\frac{x}{m}\right)^n = kP \quad \dots \dots (23.1)$$

এই সমীকরণে,  $x$  হইল  $m$  গ্রাম অধিশোষক পদার্থ কর্তৃক অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ,  $P$ =চাপ, এবং নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট সমবায়ের ক্ষেত্রে  $m$  ও  $n$  দুইটি ধ্রুবক সংখ্যা। এই সমীকরণটি বাস্তব ক্ষেত্রে নিতান্তই মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য হইয়া থাকে মাত্র, এবং চাপ বা গাঢ়ত্বের মান অত্যধিক হইলে উহা হইতে বিচ্যুতি ঘটে।

উল্লিখিত সমীকরণে চাপ  $P$ -এর স্থলে গাঢ়ত্ব  $c$  বসাইলে এই একই সমীকরণটি দ্রবণস্থিত পদার্থের অধিশোষণ ক্রিয়াও মোটামুটি সঠিকভাবে প্রকাশ কবে, অর্থাৎ,

$$\frac{x}{m} = k c \quad \dots \dots (23.2)$$

উভয় পক্ষের লগারিদম্ লইলে আমরা পাই :

$$n \log \left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \log c \quad \dots \dots (23.3)$$

এই সমীকরণটি হইতে বুঝা যাইতেছে যে, চারকালের প্রতি গ্রামে গ্যাসের অধিশোষিত পরিমাণের লগারিদম্ মানকে দ্রবণে অধিশোষিত পদার্থটির অন্তিম গাঢ়ত্বের লগারিদম্ মানের সহিত বিন্দুপাত করিলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাইবে; বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায়, ইহা অন্ততঃ আংশিকভাবে সত্য।

অধিশোষণ তত্ত্ব : অধিশোষণ সম্পর্কিত উপরে আলোচিত ফ্রয়েণ্ডলিশ, সমীকরণের কোন তত্ত্বীয় ভিত্তি ছিল না ; ইহা ছিল নিছক পরীক্ষামূলক। বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুর (Langmuir, 1916) বৈজ্ঞানিক আলোর Tungsten ফিলামেন্টে কর্তৃক অক্সিজেন, নাইট্রোজেন, ইত্যাদি বায়বীয় গ্যাস নিষ্কাশনে অধিশোষণ সহজে ফলপ্রসূ গবেষণা করেন ও রাসায়নিক অধিশোষণকে তত্ত্বীয় ভিত্তির উপর প্রতিষ্ঠিত করিতে সক্ষম হন। তাঁহার এই সরল কিন্তু কার্যকরী তত্ত্ব এই ক্ষেত্রে তত্ত্বীয় চিন্তাধারাকে সংহত করিয়াছে ও ইহার সাবাংশ নিয়ে আলোচিত হইল।

ল্যাংম্যুরের অধিশোষণ তত্ত্ব (Langmuir's Theory of Adsorption) : বিজ্ঞানী ল্যাংম্যুরের (1916) ধারণা অনুযায়ী, অধিশোষিত ও অনধিশোষিত গ্যাসের মধ্যে পাবম্পরিক সাম্যাবস্থার ফলেই অধিশোষণ ক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটে। তিনি অনুমান করেন যে, কোন গ্যাসীয় অণু অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলে আপতিত হইয়া সেখানে সাময়িকভাবে ঘনীভূত হয় (অ-স্থিতিস্থাপক সংঘর্ষ) এবং বিচ্যুত পর্ব পুনরায় বাষ্পীভূত হইয়া গ্যাসীয় দশায় চলিয়া যায়, এবং ঘনীভবন ও বাষ্পীভবনের মধ্যবর্তী এই সমস্ত পার্থক্যই অধিশোষণ ক্রিয়ার মূল কারণ। ল্যাংম্যুর তেহেব আর একটি মূল প্রকল্প তৎকালীন বিজ্ঞানীমণ্ডলে প্রবল আলোড়ন সৃষ্টি করিয়াছিল ; ল্যাংম্যুর এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, অধিশোষিত স্তর সাধারণতঃ এক অণু পরিমাণ গভীর, যদিও তিনি ইহাও উল্লেখ করেন যে, কোন কোন অবস্থায় বহু-অণবিক স্তরও (অর্থাৎ, এক অণু অপেক্ষা অধিক গভীরতাবিশিষ্ট স্তর) গঠিত হইতে পারে।

ল্যাংম্যুর নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে অধিশোষণ সমতাপীয়, অর্থাৎ চাপ ও অধিশোষিত পরিমাণের পারস্পরিক সম্পর্কে উপনীত হন :—পর্যায়, অধিশোষক পদার্থটির পৃষ্ঠতলের প্রতি একক ক্ষেত্রফলে প্রতি সেকেন্ডে  $\mu$  সংখ্যক গ্যাসীয় অণু আঘাত করিতেছে এবং উহার কোন সুনির্দিষ্ট স্থিতি ভগ্নাংশ, ধরা যাক,  $\alpha$  পৃষ্ঠতলে ঘনীভূত হইতেছে। তাহা হইলে প্রতি সেকেন্ডে প্রতি একক ক্ষেত্রফলে ঘনীভূত অণুসংখ্যা হইল  $\alpha\mu$ । অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলের  $\theta$  ভগ্নাংশ যদি অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা পূর্বেই অধিকৃত থাকে, তাহা হইলে  $(1-\theta)$  ভগ্নাংশ পৃষ্ঠতল নূতন অধিশোষণের পক্ষে উন্মুক্ত থাকিবে ; সুতরাং, প্রতি সেকেন্ডে যতগুলি অণু ঘনীভূত হইবে তাহাও সংখ্যা  $= \alpha\mu(1-\theta)$ । এখন, পৃষ্ঠতলের বে-ভগ্নাংশ অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা পূর্বেই অধিকৃত অবস্থায় রহিয়াছে, বাষ্পীভবনের তাব অবশ্যই তাহাও সমানুপাতিক ; সুতরাং, প্রতি সেকেন্ডে বাষ্পীভূত অণুসংখ্যা  $= \gamma\theta$  ( $\gamma$  একটি ধ্রুবক)। সাম্যাবস্থায় ঘনীভবন এবং বাষ্পীভবনের হার অবশ্যই পরস্পর সমান, অর্থাৎ

$$\gamma\theta = \alpha\mu(1-\theta)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \theta = \frac{\alpha\mu}{\gamma + \alpha\mu}, \text{ অর্থাৎ } \theta = \frac{kP}{1 + kP} \text{ (যেহেতু, } \mu \propto P)$$

এখন, অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ,  $x$  ও-এর সমান্তরাতিক, এবং  $\mu$  গ্যাসীয় চাপ  $P$ -এর সমান্তরাতিক; সুতরাং আমরা পাই:

$$\frac{\partial P}{1+bP} \text{ (ল্যাংম্যুর সমীকরণ) } \dots \quad (23.4)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{1}{1+bP} \quad (23.5)$$

ল্যাংম্যুর অধিশোষণ সমতাপীয় নামে পরিচিত এই সমীকরণে  $a$  ও  $b$  দুইটি ধ্রুবক।

বাস্তব পরীক্ষাগত ফলাফলের সহিত এই সমীকরণটির অতি উল্লেখযোগ্য সঙ্গতি লক্ষ্য করা যায় (ল্যাংম্যুরের পরীক্ষার ভিত্তিতে প্রস্তুত নিম্নলিখিত তালিকা দ্রষ্টব্য)। 105 নং চিত্রে অধিশোষিত গ্যাসের পরিমাণ ( $x$ ) ও গ্যাসীয় চাপ ( $P$ )-এর পারস্পরিক রেখাচিত্র দেখানো হইয়াছে। 106 নং চিত্রে  $\frac{P}{x}$ -কে  $P$ -এর

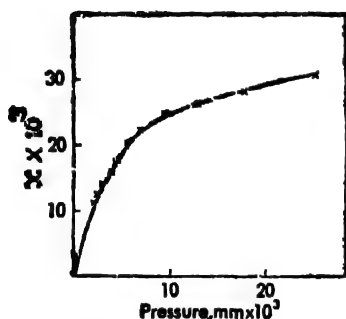


Fig. 107—অধিশোষণ ও চাপ।

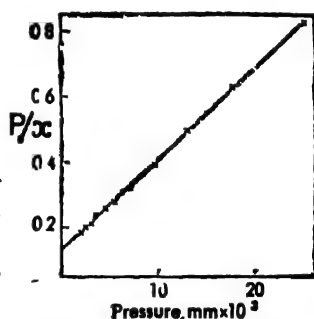


Fig 108—ল্যাংম্যুর লেখচিত্র

আপেক্ষিকে বিন্দুপাত করা হইয়াছে এবং দেখা যাইতেছে যে, ল্যাংম্যুর সমীকরণ (23.5) অনুযায়ী সরলরেখিক রেখাচিত্র পাওয়া যাইতেছে। অধিশোষক পদার্থের

অজৈব উপব নাইট্রোজেনের অধিশোষণ

	চাপ, P (বাব)	$x$ (পরীক্ষালব্ধ মান)	$x$ (গণনা কৃত মান)
তাপমাত্রা = 90°K	34.0	33.0	32.8
$a=0.156$	17.3	28.2	28.4
$b=38.9$	9.5	23.9	23.2
	6.1	19.0	19.0
	4.0	15.1	15.0
	2.8	12.0	11.8

পৃষ্ঠতলের যথেষ্ট অধিক উত্তাপ অধিশোষিত গ্যাস দ্বারা অধিকৃত হইলে ল্যাংম্যুর

সমীকরণটি ফ্রেয়েণ্ডলিশ সমীকরণে রূপান্তরিত হইয়া পড়ে, অর্থাৎ শেষোক্ত সমীকরণটি ল্যাংম্যুর সমীকরণেরই একটি বিশেষ রূপ মাত্র। ল্যাংম্যুর সমীকরণটি অধিকাংশ রাসায়নিক অধিশোষণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে, কারণ এই সকল ক্ষেত্রে অধিশোষিত স্তরের বেধ এক-আণবিক হওয়ার সম্ভাবনা।

ল্যাংম্যুর সমীকরণটি, অবশ্য, উচ্চচাপের ক্ষেত্রে প্রায়শঃই ব্যর্থতার সম্মুখীন হয়, এবং আজকাল বিজ্ঞানীদের ধারণা, ল্যাংম্যুর কল্পিত এক-আণবিক স্তর সকল বাস্তব অবস্থার সঠিক পরিচায়ক নহে; যে-ধরণের বলের প্রভাবে গ্যাসীয় অণুর ঘনীভবন ঘটে (ভৌত অধিশোষণ), ঠিক অনুরূপ ধরণের আন্তঃআণবিক আকর্ষণের ফলে বহু-আণবিক স্তর গঠিত হইতে পারে। বহু-স্তরীয় অধিশোষণ-ঘটিত এই প্রকার ধারণার ভিত্তিতে ইদানীং এমন অনেক নূতন সমীকরণ তাত্ত্বিক ভাবে প্রতিপন্ন করা হইয়াছে যাহা বাস্তব পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির সহিত অনেক বেশী সঙ্গতিপূর্ণ এবং সুস্থ চূর্ণিত কঠিন অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল পরিমাপে বিশেষ উপযোগী; বি.ই.টি. সমীকরণ (B.E.T. Equation) নামে পরিচিত একটি সমীকরণ ইহাদের মধ্যে বিশেষ উল্লেখযোগ্য।

আন্তঃ-তলে অধিশোষিত পদার্থের বিস্তার (Orientation at Interface): ল্যাংম্যুর তত্ত্বের মূল কৃত্তিক উল্লিখিত সমীকরণটি প্রতিপাদনে যতখানি, তদপেক্ষাও অনেক বেশী অধিশোষণ ক্রিয়ায় একটি যুক্তিগ্রাহ্য ব্যাখ্যা উদ্ভাবনে। ল্যাংম্যুর অনুমান করেন যে, অধিশোষিত অণুসমূহ অধিশোষক পদার্থের পৃষ্ঠতলে কোনরূপ রাসায়নিক ধরণে বন্ধনে আবদ্ধ থাকে এবং ইহার ফলে অণুগুলি আন্তঃ-তলে যদৃচ্ছ বিশৃঙ্খলভাবে অধিশোষিত হইবার পরিবর্তে সুশৃঙ্খলভাবে বিবৃত্ত হয়। জলের পৃষ্ঠতলে প্যাটিক অ্যাসিডের বিস্তার সম্পর্কে ল্যাংম্যুর যে ব্যাখ্যা দেন, আধুনিক পৃষ্ঠতল রসায়নে তাহা একটি অতি সুপরিচিত ধারণা। ল্যাংম্যুর প্রমাণ করেন যে, প্যাটিক অ্যাসিডকে জলের উপর ছড়াইয়া দিলে অ্যাসিড অণুগুলি

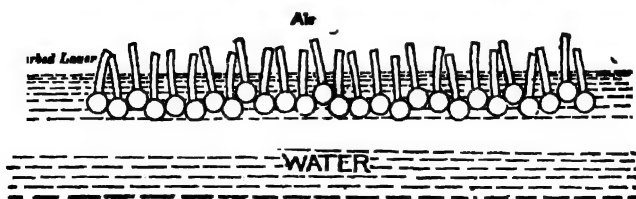


Fig. 109—আন্তঃতলে অধিশোষিত পদার্থের বিস্তার।

জলের পৃষ্ঠতলে আনুভূমিকভাবে থাকিবার পরিবর্তে মোটামুটি ঘনসন্নিবদ্ধ অবস্থায় উল্লম্বভাবে থাকিয়া এক-আণবিক অধিশোষিত স্তর গঠন করে এবং কার্বক্সিল

মূলক ও সমাবর্তক জল-অণুর পারস্পরিক আকর্ষণের দক্ষণ আ্যাসিডের কার্বক্সিল গ্রাণ্টি নিম্নমুখী অবস্থায় ও হাইড্রোকার্বন গ্রাণ্টি উর্ধ্বমুখী অবস্থায় থাকে (107 নং চিত্রে পামিটিক আ্যাসিডের (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> COOH) অণুকে দণ্ডের আকারে এবং উহার কার্বক্সিল মূলককে দণ্ডটির গোলাকার গ্রাণ্টি হিসাবে দেখানো হইয়াছে)। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই স্তরের গভীরতা হইল 24Å ; সুতরাং পামিটিক আ্যাসিডের প্রতি অণু দ্বারা অধিকৃত ক্ষেত্রফল দাঁড়ায় মোটামুটিভাবে 21 বর্গ Å, অতএব C-C বন্ধনের দৈর্ঘ্য 1.5 Å। আণবিক আকৃতি নির্ধারণের ইচ্ছা সম্ভবতঃ সরলতম পদ্ধতি। যে-কোনরূপ অধিশোষণ পদ্ধতিতে আন্তঃ-তলে ক্রিয়াশীল বিভিন্ন ভৌত-রাসায়নিক বলের প্রভাবে অধিশোষিত অণুসমূহের অধিক মাত্রায় এইপ্রকার সুনির্দিষ্ট বিবৃতি পাওয়া যায়।

অস্ট্রেলিয়া ইত্যাদি যে-সকল দেশে জলের অভাব অতি তীব্র, সেখানে প্রাকৃতিক ও কৃত্রিম বিভিন্ন জলাধারের উপর স্টিয়ারিক আ্যাসিড বা এই ধরনের অণু পদার্থের এক-আণবিক স্তর সৃষ্টি করিয়া জলের বাষ্পীভবনজনিত হ্রাসের হার যথেষ্ট কমানো সম্ভব হইয়াছে।

**ভৌত অধিশোষণের প্রয়োগ :** ভৌত অধিশোষণের একটি বহুব্যবহৃত আধুনিক প্রয়োগ হইল ভৌত অধিশোষণ দ্বারা চূর্ণ পদার্থের সমতলের উপর এক আণবিক গ্যাসীয় স্তর গঠন করা ও তাহার ভিত্তিতে উহার সমতলের ক্ষেত্রফল গণনা করা। নিম্নে একটি উদাহরণ দেখান হইল।

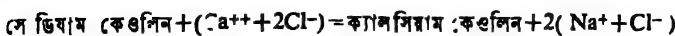
উদাহরণ 1. একটি অধিশোষিত নাইট্রোজেন অণুর ক্ষেত্রফল 16.2Å<sup>2</sup>। কোন পর্বাকার দেখা গেল যে, 1 গ্রাম চারকোলে এক আণবিক স্তর গঠন করিতে 55 c.c. N<sub>2</sub> (STP) অধিশোষিত হয়। চারকোলের প্রতি গ্রামের ক্ষেত্রফল গণনা করা।

15 c.c. নাইট্রোজেনে (5/22,400) × 6.02 × 10<sup>23</sup> অণু আছে (যেহেতু আভোগাড্রো সংখ্যা, N = 6.02 × 10<sup>23</sup>) কিন্তু 1Å = 10<sup>-10</sup>m।

$$\text{এই অণুসমূহের ক্ষেত্রফল} = \frac{55}{22,400} \times 6.02 \times 10^{23} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{m}^2 = 239 \text{m}^2$$

সুতরাং, চারকোলের সমতলের ক্ষেত্রফল = 239m<sup>2</sup>/g

**বিনিময় অধিশোষণ ; পারমুটিট (Exchange Adsorption. Permutit) :** মৃত্তিকা বটিত কোন খনিজ পদার্থের (পারমুটিট) স্তরের মধ্য দিয়া কোন লবণ, যথা ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের জলীয় দ্রবণ প্রবাহিত করিলে দেখা যায় যে, কিছু পরিমাণ ক্যালসিয়াম আয়ন খনিজ পদার্থটিতে অধিশোষিত হয় এবং উহার তুল্যাংক পরিমাণ সোডিয়াম আয়ন বিমুক্ত হয়। কেওলিনের ক্ষেত্রে বিক্রিয়াটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



উপরোক্তরূপ কোন কঠিন পদার্থে দ্রবণস্থিত কোন একটি আয়ন অধিশোষিত হইয়া উহার পরিবর্তে অনুরূপ আধানবিশিষ্ট অপর কোন আয়ন বিমুক্ত হওয়ার পদ্ধতিকে বিনিময় অধিশোষণ বলা হয়।

**জলের মৃদুকরণ ও আয়ন-মুক্তকরণ (Softening and De-ionisation of Water) :** ইদানীং জিওলাইটের (খনিজ) অনুরূপ ধর্মবিশিষ্ট বিশেষ ধরনের এমন কিছু কিছু রেজিনজাতীয় পদার্থ সংশ্লেষণ করা সম্ভব হইয়াছে যাহা শুধু যে কেবল ক্যাটায়ন বিনিময়ে সক্ষম তাহা নহে, উপরন্তু আনায়ন ও মুক্ত অ্যাসিডও শোষণ করিতে পারে ; এই ধরনের রেজিনকে আয়ন-বিনিময় রেজিন (Ion-Exchange Resin) বলা হয়। এই প্রকার Na-বেজিন ব্যবহার করিয়া জলের  $\text{Ca}^{++}$  ও  $\text{Mg}^{++}$  আয়নকে  $\text{Na}^{+}$  আয়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিয়া খর জলকে মৃদু জল করা হয়। পক্ষান্তরে, জলকে যদি পর্যায়ক্রমে এমন দুইটি রেজিন স্তরের মধ্য দিয়া চালিত করা হয় যাহার একটি নিজের  $\text{H}^{+}$  আয়নের সহিত অক্সাণ ক্যাটায়ন বিনিময় করিতে সক্ষম এবং অপরটি  $\text{OH}^{-}$  আয়নের সহিত বিভিন্ন আনায়ন বিনিময় অথবা অ্যাসিড শোষণে সক্ষম, তাহা হইলে আয়ন-মুক্ত জল (De-ionised water) পাওয়া যাইবে ; ইহাকে অনেক সময় খনিজমুক্ত জল (De-mineralised Water)-ও বলা হয়। পানিত জল অপেক্ষা এইরূপ আয়ন-মুক্ত জল প্রস্তুতি অনেক কম ব্যয়সাপেক্ষ এবং বিভিন্ন উন্নত দেশে প্রতিদিন লক্ষ লক্ষ গ্যালন পরিমাণ আয়ন-মুক্ত জল বিভিন্ন শিল্পক্ষেত্রে ব্যবহৃত হয়। অধিকন্তু, আধুনিক শিল্পক্ষেত্রে এই প্রকার আয়ন-বিনিময় রেজিন (কিনা পর্দা) — সমুদ্রজল লবণহীন করা, লঘু দ্রবণ হইতে দামী ভারী ধাতু উদ্ধার করা, রক্তের  $\text{Ca}^{++}$  আয়ন অপসারণ করিয়া তাহার জমাট বাঁধা বন্ধ করা, ইত্যাদি — অসংখ্য ভাবে ব্যবহৃত হয়।

**পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ (Surface-Active Agents) :** বিভিন্ন ধরনের সাবান এবং সংশ্লেষিত ডিটারজেন্ট পদার্থ অতি স্বল্প পরিমাণেও উপস্থিত থাকিলে জলের তল-টান যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য মাত্রায় হ্রাস পায়। যথা, বিশুদ্ধ জলের তল-টানের মান প্রতি সেন্টিমিটারে 72 ডাইন, কিন্তু অতি লঘু সাবান দ্রবণের তল-টান সাধারণতঃ 30 ডাইনেরও কম হইয়া থাকে। এই ধরনের যে-সকল পদার্থের প্রভাবে জলের তল-টান অত্যধিক মাত্রায় হ্রাস পায়, তাহাদের বলা হয় পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ। সাধারণ সাবান ইহার অতি উৎকৃষ্ট উদাহরণ। এই ধরনের পদার্থকে অনেক সময় কৈশিক-সক্রিয় (Capillary-active) পদার্থও বলা হয়। ভ্রূগতভাবে দেখানো যাইতে পারে যে, তরলের উপরিভলস্থ স্তরে পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের গাঢ়ত্ব অপেক্ষাকৃত অধিক হইয়া থাকে এবং উহার বিস্তার সম্ভবতঃ 107 নং

চিত্রের অনুরূপ। পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের অতি গুরুত্বপূর্ণ শিল্পগত প্রয়োগ আছে, যাহা নিয়ে সংক্ষেপে আলোচনা করা হইল।

**সিক্তকরণ, ইমালসন্ প্রস্তুতি, ডিটারজেন্ট ক্রিয়া এবং পৃষ্ঠতলঘটিত অশ্মাশ্র ঘটনা** (Wetting, Emulsification, Detergency and other Surface Phenomena) : বহু শিল্পপদ্ধতিতে বিভিন্ন গুরুত্বপূর্ণ দশ-প্রতিস্থাপন (phase displacement) এবং দশা-বিভক্তিকরণ (Phase sub-division)—এর উদ্দেশ্যে পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ ব্যবহৃত হয়, যথা সিক্তকরণ, বিস্তৃতকরণ, অনুপ্রবিষ্টকরণ, ধনিজ পদার্থের ভাসন, ইমালসন্ প্রস্তুতি, ইত্যাদি। ইঁস সাধারণ জলে ভাসিতে সক্ষম, কিন্তু উহাতে যদি শক্তিশালী কোন পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ স্বল্প পরিমাণে মিশ্রিত করা হয়, তাহা হইলে ইঁসটি ভিজিয়া যাইবে এবং এমন কি, ডুবিয়াও যাইবে। ঠিক অনুরূপ কারণে, বিভিন্ন পদার্থের রঞ্জনক্রিয়ায় যে দ্রবণ ব্যবহৃত হয় তাহাতে কোন উপযুক্ত পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থের উপস্থিতি অবশ্যই প্রয়োজন, যাহাতে পদার্থটি সিক্ত হইবার ফলে রঞ্জক পদার্থটি উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করিয়া সকল স্থানে সুষমভাবে বিস্তৃত হইতে পারে ; নতুবা, অসম ধরণের রঞ্জনক্রিয়া ঘটিবে। মসৃণ ধাতব গায়ে যে-কোন তরল পৃথক পৃথক নিটোল বিন্দুর আকারে থাকিতে চেষ্টা করে ; কিন্তু কোন সিক্তকারী পদার্থ সামান্য পরিমাণেও যুক্ত করিলে তরলটি পাতল। আন্তরণের আকারে বিস্তৃত হইয়া পড়ে। ভাঙা ধাতুর টুকরা জুড়িবার উদ্দেশ্যে যে সল্ডারিং বিগালক পদার্থ (soldering flux) ব্যবহৃত হয় তাহার মূল নীতিও এই একই। সিক্তকরণের ভূমিকা যে কত গুরুত্বপূর্ণ তাহার দৃষ্টান্ত হিসাবে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, তরল নাইট্রোজেনের তাপমাত্রা অ্যাসিটোন—‘গুচ্ছ বরফ’ মিশ্রণের তাপমাত্রা অপেক্ষা প্রায় 100°C কম হওয়া সত্ত্বেও শেষোক্ত পদার্থটির উপস্থিতিতে মার্কারি অপেক্ষাকৃতভাবে অনেক দ্রুত কঠিনীভূত হয় ; ইহার কারণ, অ্যাসিটোন—‘গুচ্ছ বরফ’ মিশ্রণ ধাতুকে সিক্ত করে, কিন্তু তরল নাইট্রোজেনের এইরূপ কোন প্রভাব নাই।

**অধিশোষণের শিল্পগত প্রয়োগ (Industrial Application of Adsorption) :** গ্যাসীয় অধিশোষণ এবং দ্রবণবিশ্ত পদার্থের অধিশোষণ, এই উভয় প্রকার অধিশোষণেরই বহু গুরুত্বপূর্ণ শিল্পগত প্রয়োগ আছে। কঠিন অধিশোষক হিসাবে নিম্নলিখিত পদার্থগুলি খুঁই গুরুত্বপূর্ণ :— (ক) ফুলার মৃত্তিকা (Fuller's Earth) এবং অশ্মাশ্র অগলনীয় মৃত্তিকা, (খ) বিভিন্ন ধরণের সক্রিয় চারকোল, (গ) সিলিকা জেল, এবং (ঘ) সক্রিয় অ্যালুমিনা।

পেট্রোলিয়াম ও উদ্ভিজ্জ তৈল শোধনে প্রচুর পরিমাণ ফুলার মৃত্তিকা ব্যবহার করা হয়। সক্রিয় চারকোলের প্রধান ব্যবহার হইল শর্করা দ্রবণের বর্ণ অন্তহিতকরণে, বায়ু হইতে বিভিন্ন উদারী জীবক পুনরুদ্ধারে, বিভিন্ন পদার্থের বর্ণ অন্তহিতকরণ ও দূর্ণক্ষণাশক হিসাবে



এবং গ্যাস মুখোশ প্রস্তুতিতে। ইদানীং পেট্রোলিয়ামজাত বিভিন্ন পদার্থের শোধনে এবং গ্যাস মুখোশ প্রস্তুতিতে সক্রিয় অ্যালুমিনা ও সিলিকা জেলের প্রচলন শুরু হইয়াছে। অধিশোষণ ক্রিয়ার অন্যান্য উল্লেখযোগ্য প্রয়োগের মধ্যে আছে আংশিক অধিশোষণের সাহায্যে গ্যাস পৃথকীকরণ, বাষ্পীকরণ ভিত্তিক বিভেদ ক্রোমাটোগ্রাফী, বিভিন্ন ধাতব ক্ষয় বোধ, ইত্যাদি।

### প্রশ্নমালা

1. ল্যাংম্যুরের অধিশোষণ সমীকরণটি প্রতিপন্ন কর এবং খুব কম ও খুব বেশী চাপের ক্ষেত্রে এই সমীকরণটি কি রূপ পরিগ্রহ করে তাহা আলোচনা কর।
2. ভৌত ও রাসায়নিক অধিশোষণের পার্থক্য কি? শেষোক্ত প্রকার অধিশোষণকে অনেক সময় সক্রিয় অধিশোষণ কেন বলা হয়?
3. বিভিন্ন পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ এবং বিজ্ঞান ও শিল্পে উহাদের গুরুত্ব সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর।
4. ঢাকা লিখ :—(ক) আয়ন-মুক্ত জল, (খ) পৃষ্ঠতলে নিগাস, (গ) ফ্রেয়েণ্ড-লিশ অধিশোষণ সমতাপীয়, (ঘ) দশা-স্থানচ্যুতকরণ পদ্ধতি, এবং (ঙ) বিনিময় অধিশোষণ।
5. সুপ্ত উষ্ণ ফোয়ারা কেন্দ্রে (geyser) সাবান খণ্ড ফেলিলে উষ্ণ প্রস্রবণ-ক্রিয়া ত্বরান্বিত করা যায় কি? ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।
6. যদি কোনভাবে জলের তল-টান অত্যধিক মাত্রায় বৃদ্ধি করা সম্ভব হয় লক্ষগুণ বা দশ লক্ষ গুণ, তাহা হইলে কোনএক অস্বাভাবিক ঘটনা লক্ষিত হইবে কি?
7. সাবানের সাহায্যে কাপড় কাচার পৃষ্ঠতল-সক্রিয়তার সম্ভাব্য ভূমিকা আলোচনা কর।

## চতুর্বিংশ অধ্যায়

কোলয়েড ( কণাদল ) বসায়ন

( Colloid Chemistry )

ঐতিহাসিক ভূমিকা ( Historical Introduction ) : তবল পদার্থের পরিব্যাপনক্রিয়া সম্পর্কে গবেষণাকালে ইংরাজ বিজ্ঞানী টমাস গ্রাহাম ( 1861 ) লক্ষ্য করেন যে, কোন কোন পদার্থ দ্রবণে অতি দ্রুত পরিব্যাপিত হয় এবং প্রাণিজ ও উদ্ভিজ্জ ঝিল্লীর মধ্য দিয়া অবাধে চলাচল করিতে সক্ষম, কিন্তু কোন কোন পদার্থের এইরূপ ধর্ম প্রায় সম্পূর্ণ অনুপস্থিত। প্রায় যাবতীয় অজৈব অ্যাসিড, ক্ষার ও লবণ এবং ইউরিয়া, শর্করা, ইত্যাদি অনেক জৈব যৌগ প্রথম শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত। যেহেতু এই ধবণের অধিকাংশ পদার্থই অতি সহজে কেলাসিত আকারে পাওয়া যায়, সেইজন্য গ্রাহাম উহাদের নাম দেন কৃষ্টালায়েড ( crystalloid )। অপর ধরণের যে-সকল পদার্থ অপেক্ষাকৃত মন্থরভাবে পরিব্যাপিত হয় এবং ঝিল্লীর মধ্য দিয়া চলাচলে অসমর্থ, তাহাদের নামকরণ করা হয় কোলয়েড ( colloid ) ; শব্দটি আঠা এই জাতীয় পদার্থের একটি বিশিষ্ট উদাহরণ এবং উহার গ্রীক প্রতিশব্দ কোলা ( Kolla ) হইতে এইরূপ নামকরণের উৎপত্তি। কোলয়েড ও কৃষ্টালায়েড পৃথগীকরণের এই পদ্ধতিকে বলা হয় ঝিল্লা-বিলেষণ ( dialysis )। গ্রাহাম লক্ষ্য করেন, কোলয়েড জাতীয় সকল পদার্থেরই আণবিক ওজন খুব বেশী, যথা স্টার্চ, জিলেটিন, সিলিসিক অ্যাসিড, প্রোটিন ইত্যাদি। গ্রাহামের মতে, এই জাতীয় পদার্থের আণবিক ওজন বেশী হওয়ার দরুন উহাদের অণুসমূহ যথেষ্ট বৃহদাকৃতি, এবং অভিস্রাবী চাপ অপেক্ষাকৃত কম হওয়ার ফলেই উহারা পরিব্যাপিত হইতে পারে না।

পদার্থের কোলয়ডীয় অবস্থা ( Colloidal State of Matter ) : পরবর্তীকালে বিভিন্ন গবেষণাদির ফলে কোলয়েড সম্পর্কে গ্রাহামের উল্লিখিতরূপ ধারণার যথেষ্ট মূলগত পরিবর্তন ঘটিয়াছে। বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষার প্রমাণিত হইয়াছে যে,

(i) কোলয়েড বলিতে কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর পদার্থকে বুঝায় না ; কোলয়েড পদার্থের বিশেষ অবস্থা মাত্র। কারণ, অনেক সুপরিচিত কোলয়েডকে কেলাসিত করা

সম্ভব হইয়াছে, এবং অনেক কৃষ্ণা্যালয়েডকে অক্সাধিক আয়াসে কোলয়েড অবস্থায় আনা যায়।

(ii) কোলয়েডীয় অবস্থার বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্মাদি ক্ষুদ্র পদার্থগণিক। ও উহার সহিত সংশ্লিষ্ট অপেক্ষাকৃত অধিকতর পৃষ্ঠতলের উপর নির্ভরশীল, এবং এইজন্য কোলয়েড পৃষ্ঠতল রসায়নের অন্তর্গত।

নিম্নলিখিত তথ্যাদি চর্চিতে উপরোক্ত বক্তব্যের সত্যতা সহজেই প্রতীয়মান হইবে। NaCl জলে প্রকৃত দ্রবণরূপে থাকে, কিন্তু উহাকে বেঞ্জিনে সহজেই কোলয়েডীয় অবস্থায় লভ্য। যাইতে পারে; সোডিয়াম ভলিয়েট (সাবান) অ্যালকোহলে পৃথক পৃথক অণু হিসাবে দ্রবীভূত হয়, কিন্তু জলে ভীষণ বহুসংখ্যক অণুর বৃহদাকার জোট আকারে থাকে। সুতরাং দেখা যাইতেছে যে, একই পদার্থ কোন একটি দ্রাবকে কৃষ্ণা্যালয়েডের আয় ও অপর কোন দ্রাবকে কোলয়েডের আয় আচরণ করে; সুতরাং 'কোলয়েড' শব্দটি কেবলমাত্র কোন সুনির্দিষ্ট শ্রেণীর যৌগের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা অসমীচীন। উপরন্তু, 'কৃষ্ণা্যালয়েড' শব্দটির প্রয়োগও বিশেষ যুক্তিযুক্ত নহে, কারণ, কোন কোন বৃহদাকৃতি অণুর (যথা প্রোটিন, পরা-অণু, ইত্যাদি) প্রতিসম প্রকৃতির দ্রবণ উহাদের কেলাসিত আকারে পাওয়া যায়। এমনকি কোন কোন ভাইরাস (virus) — যাহা জড় ও জীবনের মিলনসেতু, যথা ভ্যাক্স মোসেয়িক ভাইরাস—অতি বৃহৎ অণুবাশিষ্ট (Mol wt. 30 million) হওয়া সত্ত্বেও কেলাসিত আকারে পাওয়া গিয়াছে। সুতরাং কোলয়েড মাত্রই অকেলাসিত, গ্রাহ্যের এই প্রাচীন ধারণা একেবারেই ভুল প্রতিপন্ন হইয়াছে।

সংজ্ঞা ও নামকরণ (Definition and Nomenclature): কোলয়েডীয় সিস্টেমের সংজ্ঞা নিম্নরূপ:—দুইটি দশাবিশিষ্ট (অর্থাৎ, অসমসত্ত্ব) যে স্থায়ী সিস্টেমে কোন একটি পদার্থ (সাধারণতঃ, বণিন) অতি সূক্ষ্ম কণিকার আকারে অপর কোন পদার্থে (সাধারণতঃ, তরল) বিস্তৃত থাকে, তাহাকে কোলয়েডীয় সিস্টেম বলা হয়। কণিকাগুলিকে বলা হয় বিস্তৃত দশা (Disperse Phase) এবং মাধ্যমটিকে বলা হয় বিস্তার-মাধ্যম (Dispersion Medium)। উদাহরণস্বরূপ, কোলয়েডীয় গোলেড গোলেড হইল বিস্তৃত দশা এবং জল বিস্তার-মাধ্যম।

কোলয়েডীয় দ্রবণকে সংক্ষেপে সল্ (Sol) বা অবদ্রবণ বলা হয়, যথা—গোলেড সল্, জিলাটিন সল, ইত্যাদি। যে কোলয়েডীয় সিস্টেমের বিস্তার-মাধ্যম জল, তাহাকে বলা হয় হাইড্রোসল্ (Hydrosol) বা ওয়ূ সল্ (sol)। বিস্তার-মাধ্যমটি অ্যালকোহল হইলে তাকে বলা হয় অ্যালকোসল্।

লক্ষ্য করিতে হইবে কোলয়েডীয় দ্রবণ অসমসত্ত্ব ও প্রকৃত দ্রবণ সমসত্ত্ব প্রকৃতি-

বিশিষ্ট, অবশ্য, এমন কিছু কিছু দ্রবণ আছে যাহাতে এই উভয় প্রকার বৈশিষ্ট্যই বর্তমান। আবার, কোলয়েডীয় দ্রবণ ও নিলয়ন অর্থাৎ ঘোলা মিশ্রণের (suspension) পার্থক্য এই যে, কোলয়েডীয় দ্রবণ স্থায়ী, কিন্তু মিশ্রণকে যথেষ্ট সময় রাখিয়া দিলে উঠা দুইটি সুনির্দিষ্ট দশায় পৃথগীভূত হইয়া যায়। নিয়ে বিভিন্ন প্রকার কোলয়েডীয় সিস্টেমেব একটি তালিকা প্রদত্ত হইল; তন্মধ্যে সল্ জার্ডীয় কোলয়েডীয় সিস্টেমই (অর্থাৎ, তবলে কঠিন পদার্থ) সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ।

বিস্তার-মাধ্যম	বিস্তৃত দশা		
	গ্যাস	তরল	কঠিন
গ্যাস মাধ্যমে	--	দুধাণা, এনোসল্	পেঁপাণা, ধূলি-মেঘ
তরল মাধ্যমে	ফেনা, পানি-ব উপরতল	ইমালসন্, দুধ	সল্, জেল্
কঠিন মাধ্যমে	পাকা চুল, গিউমস্ পাথর	ডপাল পাথর, মাখন	কাচ-কাচ (Au/glass), কঠিন অন্তঃদ্রবণ

কোলয়েডীয় কণিকার আকার (Size of the Colloidal Particles) : নিম্নলিখিত তালিকা হইতে সাধারণ অণু ও কোলয়েডীয় কণিকার আকারের পার্থক্য সম্পর্কে একটি স্পষ্ট ধারণা করা যািতে পারে।

আণবিক ব্যাস	কোলয়েডীয় দ্রবণ	নিলয়ন (Suspension)
$10^{-8}$ হইতে $10^{-7}$ সে. মি.	$10^{-7}$ হইতে $10^{-5}$ সে. মি.	$10^{-5}$ হইতে $10^{-1}$ সে. মি.
$0.1 \text{ m}\mu$ হইতে $1 \text{ m}\mu$	$1 \text{ m}\mu$ হইতে $100 \text{ m}\mu$	$> 100 \text{ m}\mu$
	অর্থাৎ, $10\text{\AA}$ হইতে $1000\text{\AA}$	

$$[1 \text{ m}\mu (\text{মিলিমাইক্রন}) = 10\text{\AA} = 10^{-7} \text{ সে. মি.}; 1 \mu (\text{মাইক্রন}) = 10^{-6} \text{ m}]$$

সুতরাং, কোলয়েডীয় কণিকার গড় ব্যাস ( $50 \text{ m}\mu$ , অর্থাৎ পঞ্চাশ মিলিমাইক্রন), দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মোটামুটিভাবে দশ ভাগের এক ভাগ এবং সাধারণ পরমানুর ব্যাসের মোটামুটিভাবে একশো গুণ বেশী। জিগমন্ডি (Zigmondy)-র গোল্ড সল্-ই সম্ভবতঃ সূক্ষ্মতম সল্; উহার কণিকার ব্যাস মোটামুটিভাবে  $1.6 \text{ m}\mu$ , অর্থাৎ হাইড্রোজেন অণুর ব্যাসের প্রায় দশ গুণ বেশী।

সাধারণ পরমাণু	2 হইতে $5\text{\AA}$ (0.2 হইতে 0.5 $m\mu$ )
সেলুলোজের সংগঠক সেলোবায়োজ একক ...	$10\text{--}3\text{\AA}$ (1.03 $m\mu$ )
ডিমেব আলবুমেন	4 $m\mu$
সেলুলোজ	15 হইতে 100 $m\mu$

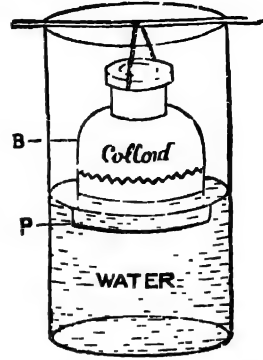
কোলয়ডীয় কণিকা . মোটামুটিভাবে 2 হইতে 100  $m\mu$  ।

মাইক্রোস্কোপের পর্যবেক্ষণ সমতাপ প্রাপ্ত সীমা	প্রায় 250 $m\mu$
ইনফ্রারেড ভাইরাল	100 $m\mu$
ভাইরাস ভাইরাস	300 $m\mu$
দৃশ্য আলোকের দরজদৈর্ঘ্য	400 হইতে 800 $m\mu$
বাস্তবিক	প্রায় 750 $m\mu$
বক্রের সীমিত বর্ণক	প্রায় 7,500 $m\mu$

**বিস্তারিত পৃষ্ঠতল :** কোলয়ডীয় ধর্মের মূল কারণ (Large Surface The Basis of Colloidal Properties) : বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে যে-কোন প্রকার কোলয়েডের পৃষ্ঠতল ও আয়তনের অনুপাত যুব বেশী, এবং কোলয়ডীয় কণিকার পৃষ্ঠতলে ক্রিয়ালক্ষণ বিভিন্ন প্রকার বলের বিচিত্র ক্রিয়া-বিক্রিয়ার ফলেই যাবতীয় কোলয়ডীয় ধর্মের উৎপত্তি ঘটিয়া থাকে। কোলয়ডীয় অবস্থার পদার্থের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল যে কত বেশী তাহা সহজেই বুঝা যায়। তাহা হইতে পারে যদি আমরা লক্ষ্য করি যে, 1 সিমি আয়তনের কোন বস্তু পদার্থ একটি ঘনকের আকারে থাকিলে উহার পৃষ্ঠতলের আয়তন মাত্র 6 বর্গ সে.মি., কিন্তু এ একই ঘনককে 10<sup>7</sup> cm (1  $m\mu$ ) পার্শ্বদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একাধিক অতি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ঘনক বিভক্ত করিলে পৃষ্ঠতলের মোট ক্ষেত্রফল দাঁড়ায় 600 বর্গমিটার (প্রায় 1! একর)।

**বিভ্রাণ-বিভ্রাণ (Dialysis) :** ব্যাপনক্রিয়ার সাহায্যে ক্রিস্টাল্লাইজড ও কোলয়েডের পৃথকীকরণ পদ্ধতিকে বলা হয় বিভ্রাণ-বিভ্রাণ। পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, পার্চমেন্ট কাগজ ও অন্যান্য প্রকার বিভ্রাণের মধ্য দিয়া চলিতে কোলয়েডের অক্ষমতা প্রথম লক্ষ্য করেন বিজ্ঞানী গ্রাহাম এবং কোন দ্রবণের কোলয়ডীয় প্রকৃতি সনাক্তকরণের ইহাই অদ্যাবধি মর্পাপেক্ষা সহজ উপায় এবং কোলয়েডের বিশুদ্ধীকরণে এই পদ্ধতি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। যে হেতু সাধারণত এই পদ্ধতিতে বাস্তবে রূপায়িত বস্তু হয় তাহাকে বলা হয় বিভ্রাণ-বিভ্রাণক (Dialyser) ; ইহা জলে অর্ধনিমজ্জিত পার্চমেন্ট বা কোলোডিয়ন নিষিদ্ধ একটি খালি মাছ (110 নং চিত্রে সাধারণ ধরণের একটি বিভ্রাণ-বিভ্রাণক যন্ত্র দেখানো হইয়াছে)। একটি ছোট বেল-জারের (B) তলদেশে একটি পার্চমেন্ট কাগজ (P) বিস্তৃত

করা হয় এবং বেস-জারটিকে জলে ঝুলাইয়া রাখা হয়। কৃষ্টায়েড ও কোল-য়েডের মিশ্রণটিকে ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্রে লওয়া হয় এবং বহিঃস্থ পাত্রে জল কিছুক্ষণ পর পর পরিবর্তন করা হয়। কৃষ্টায়েডটি ঝিল্লীর মধ্য দিয়া ধীরে ধীরে বাহিরে চলিয়া আসে এবং কোলয়েডীয় দ্রবণটি বিস্তৃত অবস্থায় পাতে পড়িয়া থাকে। কোলয়েড ঘটিত যাবতীয় পরীক্ষানিরীক্ষার আজকাল পাচ'মেন্ট কাগজের পরিবর্তে কোলোডিয়ন বা স্বচ্ছ সেলোফেন কাগজ ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়।



তড়িৎ-ঝিল্লী বিশ্লেষণ (Electro dialysis) : চিত্র 110 - ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্র  
কোলয়েড কণ্ঠেব মধ্য দিয়া তড়িৎপ্রবাহ চালনা।

কবিলে উহা ঝিল্লী-বিশ্লেষণ প্রক্রিয়ার সাধারণ ভাপীয় ব্যাপন-ক্রিয়াকে আরও সহায়তা করে। কৃষ্টায়েড হইতে উদ্ভূত আয়নসমূহ ঝিল্লীর মধ্য দিয়া বহির্গত হয় এবং কোলয়েডটি অবশেষে সম্পূর্ণভাবে তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থমুক্ত হয়। ইদানীং এই নীতির ব্যবহারিক প্রয়োগে সমুদ্রজল হইতে শিল্পভিত্তিকভাবে বিশুদ্ধ জল উৎপাদন করা সম্ভব হইয়াছে (সমুদ্রজলের লবণমুক্তকরণ)।

কৃত্রিম কিডনী (হেমোডায়ালাইজার) (Artificial Kidney; Hemodialyser) : মোটামুটি গত দশকে মানবদেহের কিডনী ক্রিয়াশীল হইলে তৎপরিবর্তে বস্তুর পর্যায়ক্রমিক ঝিল্লী-বিশ্লেষণের ভিত্তিতে ক্রিয়াশীল কৃত্রিম কিডনী ব্যবহারের কলাকৌশল উদ্ভাবিত হইয়াছে। সেলোফেন নির্মিত টিউব সম-কেন্দ্রিক নলের ভিত্তবেবটির মধ্য দিয়া রক্ত প্রবাহিত করা হয় এবং নল দুইটির মধ্যবর্তী স্থানে জল প্রবাহিত করা হয়। ইহার ফলে রক্তের অ-কোলয়েডীয় অণুগুলিসমূহ সেলোফেন ঝিল্লীর মধ্য দিয়া বাহির হইয়া আসে, অর্থাৎ ঝিল্লী-বিশ্লেষক যন্ত্রটি মোটামুটিভাবে স্বাভাবিক কিডনীর স্থান কার্য করে।

কোলয়েড রাখিয়া দিলে থিতাইয়া পড়ে না কেন? (Why Colloids do not settle down on standing) : কোলয়েড থিতাইয়া না পড়বার মূল কারণ অতি অবশ্যই ব্রাউনীয় গতিবিধি (৫১৬ পৃষ্ঠা), কোলয়েডীয় কণিকাসমূহের অতি ক্ষুদ্র আকারের ফলে এইকণ গতিবিধির উৎপত্তি ঘটে এবং উহা কণিকাগুলিকে থিতাইয়া পড়িতে বাধা দেয়। অবশ্য, ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণিকাসমূহের শারম্পরিক সমবাহে অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকা গঠিত হওয়া সম্ভব এবং উহা থিতাইয়া পড়িত

পারে। কিন্তু নিম্নলিখিত দুইটি কারণে (Electric Charge and Hydration) সাধারণতঃ এইরূপ ঘটতে পারে না :—

(i) কোলয়ডীয় কণিকাসমূহের তড়িৎচারিত প্রকৃতির দক্ষণ উৎসাহের পরস্পরের মধ্যে বিকর্ষণ বল ক্রিয়া করে এবং উহা একাধিক কণিকার সমন্বয়ে অপেক্ষাকৃত বৃহৎকায় কণিকার উৎপত্তিকে প্রতিবোধ করে। দ্রাবক-বিরোধী সালব ক্ষেত্রে ইহা অতি প্রকটপূর্ণ।

(ii) প্রতিটি কোলয়ডীয় কণিকার সহিত বহুসংখ্যক জলিক অণু সংযুক্ত থাকে এবং দ্রাবকের এইরূপ আকর্ষণের দক্ষণ কোলয়ডীয় কণিকাসমূহ পরস্পর মিলিত হইয়া অপেক্ষাকৃত বৃহৎকায় কণিকা গঠন করিতে পারে না। যে-কোন দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড, যথা জিলেটিন, আয়া, ইত্যাদি যাহা তীব্র জল-আকর্ষী (hydrophilic) কোলয়েড,— ইহাদেয় স্বাধিকার ইহা অকৃত্রিম প্রকটপূর্ণ কারণ।

দ্রাবকের সহিত সংযোগ-প্রবণতার বিচারে কোলয়েডের শ্রেণী-বিভাগ (Classification of Colloids on the Basis of Solvent Affinity) :

বিভিন্ন প্রকার কোলয়েডকে সাধারণভাবে দুই ভাগে বিভক্ত করা যায়, যথা

(i) দ্রাবক-বিকর্ষী (Lyophobic) কোলয়েড এবং (ii) দ্রাবক-আকর্ষী (Lyophilic) কোলয়েড। কোলয়েড বলিতে সাধারণতঃ কোলয়ডীয় দ্রবণ বুঝায়, কিন্তু আণবিক কোলয়েডের ক্ষেত্রে (যথা জিলেটিন) দ্রবণ ও কঠিন উভয়কেই বুঝায়। যে-কোন কোলয়ডীয় দ্রবণকে সংক্ষেপে সল (Sol) বা অবজ্রবণ বলা

(১) দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড  
(Lyophobic Colloid)

অপর নাম :—

(i) বিস্তার কোলয়েড  
(Dispersion Colloid)

(ii) নিলম্ব কোলয়েড  
(Suspensoids)

(iii) দ্রাবক বিরোধী কোলয়েড

(iv) কণামল

উদাহরণ : গেল সল, ফেবিক হাইড্রক-  
সাইড্ সল, সিলিসিক অ্যাসিড সল ও  
কেল্. ইত্যাদি।

(২) দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড  
(Lyophilic Colloid)

অপর নাম :

(i) আণবিক কোলয়েড  
(Molecular Colloids)

বা পরা-অণু বা বৃহদণু

(ii) ইমালসয়েড  
(Emulsoids)

(iii) সহজাত কোলয়েড  
(Intrinsic Colloids)

(iv) অস্থায়ী মিশ্রণ

উদাহরণ : গাঁদ, শিলীয়, আয়া, প্রোটিন,  
সেলুলোসিক্‌স, পরা-আণবিক পদার্থ (high  
polymers), ইত্যাদি।

(৩) সংযোজন কোলয়েড (Association Colloid)

হয়। এই দুই শ্রেণীর কোলয়েড্ অল্প কয়েকটি নামেও পরিচিত এবং উপরে সেই নামগুলি ভালিকারিত করা হইল এবং সবিশেষ আলোচনার পর পার্থক্যগুলি সারাংশিত করা হইল।

(১) দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড (কণাদল) (Lyophobic colloids ; Suspensoids) —কোলয়েড্ আলোচনার প্রথমেই বোঝা দরকার যে, দুই প্রকার সিস্টেমে কোলয়েডীয় দ্রবণ আছে। দেওয়া হয়, যাহাদের মধ্যে যোগদাতৃ যুগ্মই সামান্য। ধরা যাক, সোনা অথবা আর্সেনিক সালফাইড। ইহারা জলে অদ্রবণীয় হইলেও বিশেষ প্রক্রিয়ায় উহাদের এমন দ্রবণ প্রস্তুত করা যায় যাহাদের আপাত-দৃষ্টিতে সমসত্ত্ব বলিয়া বোধ হয়। প্রকৃত বিচারে এই Gold Sol বা Arsenic Sulphide Sol যদিও সম্পূর্ণ স্বচ্ছ তবুও ইহারা কণাদল ভিন্ন কিছুই নয়। ইহার সহজ ৩টি প্রমাণ হইল এই যে, ইহারা সেলোফেন বা পাচমেন্ট কাগজের দ্বারা দিয়া পরিব্যাপিত হয়না (ঝিল্লী বিশ্লেষণ) ও দ্বিতীয়তঃ ইহারা আলোক বিচ্ছুরণ-সক্ষম (Tyndall Effect), এমনকি পরা-অণুবীক্ষণ (Ultramicroscope) যন্ত্রে কণাগুলির অস্তিত্ব দৃশ্যমান হয়। সুতরাং এদের কণাদল বলাই যুক্তিযুক্ত। এদের বৈজ্ঞানিক পরি-ভাষায় দ্রাবক-বিকর্ষী বা দ্রাবক-বিবোধ্যী (Lyophobic) কোলয়েড্ বলা হয়। উপরন্তু যেহেতু সমসত্ত্ব কঠিনকে বিলুপ্ত করিয়া এই প্রকার কোলয়েড্ ব'নান হয় সেইজগৎ এই শ্রেণীকে বিস্তার কোলয়েড্ (Dispersion Colloid)-ও বলা হয়। এই কণাগুলি সাধারণতঃ তড়িতায়িত অবস্থায় থাকে ও এই তড়িৎ-আধানই ইহাদের স্থায়িত্বের কারণ।

(২) দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড্ (বৃহদাণবিক 'কোলয়েড' বা পরা-অণু) (Lyophilic Colloids or Molecular Colloids or Big molecules) : পক্ষান্তরে, অপর এক শ্রেণীর কোলয়েড্ আছে—কোলয়েডের আকর্ষণী গ্রাহ্য যাহাদিগকে আদিকালে কোলয়েড্ আখ্যা দিয়েছিলেন—যাহাদের অণুসমূহই যথেষ্ট বৃহদাকার এবং কোলয়েডীয় কণিকার সহিত তুলনীয়। এই কারণে এই ধরনের পদার্থের অনেকপ্রকার কোলয়েডীয় ধর্ম লক্ষ্য করা যায় এবং উহাদের বলা হয় আণবিক কোলয়েড্ (Molecular colloids)। অ্যালবুমিন, জিলেটিন, ইত্যাদি, বিভিন্ন প্রোটিন, স্টার্চ, সেলুলোজ, ইত্যাদি পলি-ম্যাকারাইড জাতীয় পদার্থ ও উহাদের উৎপন্নকণাগুলি এবং বৃহৎ-আণবিক (giant molecular) পদার্থাদি এই শ্রেণীর অন্তর্গত, কারণ উহাদের আণবিক ওজন অত্যধিক প্রায় 30,000 হইতে কয়েক লক্ষ পর্যন্ত হইতে পারে। এই শ্রেণীর কোলয়েডের জলের (বা দ্রাবকের) সহিত যথেষ্ট উল্লেখযোগ্য সংযোগ-প্রবণতা আছে, এজন্য ইহাদের বলা হয়



দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড। এই ধরনের কোলয়েড প্রস্তুত করিতে কোন বিশেষ পদ্ধতির প্রয়োজন হয় না, কঠিন পদার্থটিকে কোন উপযুক্ত তাপমাত্রার দ্রাবকের সহিত মিশ্রিত করাই যথেষ্ট। এই ধরনের কোলয়েডীয় কণিকার সহিত এত অধিক মাত্রার দ্রাবক অণু সংযোজিত থাকে যে পর্বা-অণুবীক্ষণ যন্ত্রে এই ধরনের কোলয়েডীয় দ্রবণকে প্রায়শঃই স্বচ্ছ সমসত্ত্ব বলিয়া বোধ হয়। এই প্রকার কোলয়েডকে অনেক সময় ইমালমসন কোলয়েড (emulsoid) বা সহজাত কোলয়েড (intrinsic colloid) ও বলা হয়। সুতরাং, দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিরোধী কোলয়েডের মূল পার্থক্য এই যে, প্রথমেই প্রকার কোলয়েড সমূহের স্থায়িত্বের মূল কারণ উহাদের ভীত দ্রাবক-সংযোজন, এবং দ্বিতীয় প্রকার কোলয়েডের ক্ষেত্রে উহাদের তড়িৎ-আধান।

(৩) সংযোজন কোলয়েড (Association Colloids) : এই শ্রেণীর কোলয়েড এমন অণু-সমবায়ের গঠিত যাহার এক অংশ দ্রাবক-বিরোধী ও অপর অংশ দ্রাবক আকর্ষী, সুতরাং উভার উপরে উল্লিখিত এই প্রধান শ্রেণীর মধ্যবর্তী ; উদাহরণ : সাবান, ডিটারজেন্টস, ইত্যাদি। কোন সাবান, দ্রাবক, সোডিয়াম পামিটেট জলে দ্রবীভূত করিলে উহা  $\text{Na}^+$  আয়ন ও পামিটেট আয়নে বিয়োজিত হয়। কিন্তু পামিটেট আয়নের এক অংশ দ্রাবক-বিরোধী গুণের জন্য এবং সেই অংশের ভীত পারস্পরিক আকর্ষণেই এইরূপ বহু আয়নের সমবায়ের কোলয়েডীয় আকারের আয়ন-জোট উৎপন্ন হয় এবং দ্রবণে এই ধরনের আণবিক জোটসমূহ পৃথক পৃথক অণু বা আয়নের সহিত পরাবর্তা সাম্যাবস্থায় থাকে। এই ধরনের আয়ন-জোটে অবশ্য স্বল্পসংখ্যক অবিয়োজিত অণুও আবদ্ধ থাকিতে পারে, এবং উহাদের বলা হয় মিসেল (micelle)। সাবান দ্রবণের যাবতীয় কোলয়েডীয় ধর্মাদি এইরূপ মিসেলের উপস্থিতির উপর নির্ভরশীল। এই ধরনের কোলয়েডীয় দ্রবণকে বলা হয় সংযোজন কোলয়েড (Association Colloids)।

সাবান মিসেলের আয়নীয় প্রকৃতির জন্য উহা উত্তম তড়িৎ-পরিবাহী। সুতরাং সাবান দ্রবণ কোলয়েডীয় ধর্মবিশিষ্ট মোটামুটি ভীত তড়িৎ-বিদ্রোহ পদার্থ এবং এই কারণে উহাকে অনেক সময় কোলয়েডীয় তড়িৎ-বিদ্রোহ পদার্থ (Colloidal Electrolyte) বলা হয়। এইরূপ নামকরণ অবশ্য বিশেষ যুক্তিযুক্ত নহে, কারণ অনেক সংযোজন কোলয়েড ই অ-তড়িৎ-বিদ্রোহ পদার্থ। সংযোজন কোলয়েডের মুখ্য লক্ষণ হইল মিসেলসমূহ ও উহাদের উৎপাদক প্রাথমিক একক-গুলির পারস্পরিক পরাবর্তা সাম্যাবস্থা। বিভিন্ন রঞ্জক পদার্থ, ডিটারজেন্ট এবং অনেক পৃষ্ঠতল-সক্রিয় পদার্থ এই শ্রেণীর অন্তর্গত।

### দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের পার্থক্য

দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড (বিস্তার কোলয়েড বা এণাল)	দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড (ইমাল্শয়েড বা পরা- আণবিক কোলয়েড)
1. সাধারণতঃ অজৈব পদার্থ : ধাতু, সালফাইড, অক্সাইড, ইত্যাদি।	1. সাধারণতঃ জৈব পদার্থ : স্টার্চ, প্রোটিন, আঠা, ইত্যাদি।
2. সাধারণ বা পরা-অনুবীক্ষণ যন্ত্রে দেখা যায়।	2. অনুবীক্ষণ বা পরানুবীক্ষণ যন্ত্রে দেখা যায় না।
3. তড়িৎবিষেধা পদার্থ দ্বারা সহজেই তঞ্চিত হয় (coagulated)।	3. অত্যন্ত প্রচুর সহজ তঞ্চিত হয় না। আয়োনিক, অ্যাসিটোন, ইত্যাদি জলশৈত্যক পদার্থ যুক্ত কালে, অথবা অনেক সময় নির্ভর কবিলে তঞ্চিত হয়।
4. অপবনতা প্রদর্শনক্রিয়া ঘটে।	4. তঞ্চনক্রিয়া পর্বাবর্তে ও ঘনাব প্রবণতা।
5. দ্রবণে সাধারণ দ্রাবকের (সাধারণতঃ জল) সমান।	5. দ্রাবক (জল) অপেক্ষা অনেক সান্দ্র।
6. সহজে জিলেটিনের স্যায় ঘনীভূত হয় না এবং তড়িৎ-আধান পর্বাবর্তনের দ্বারা অত্যন্ত অস্থায়ী।	6. অতি সহজ জিলেটিনের স্যায় ঘনীভূত হয় এবং উৎপাদন সম-তড়িৎ বিন্দু (Iso-electric point) থাকে।
7. ঘনত্ব, প্রতিসরণাঙ্ক, ইত্যাদি মিশ্রণ সহ্য মানিয়া চলে।	7. ভীত সান্দ্র মিশ্রণ সহ্য মানিয়া চলে না।
8. পদার্থ পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা হয়।	8. সাধারণ দ্রবণের অনুকূলে পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা হয়।

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, এই দুই প্রকার কোলয়েডের পার্থক্য সর্বপ্রকারে সুনির্দিষ্ট নহে। ফেবিক চাইড্রক্সাইড সল্ নিশ্চিতভাবে দ্রাবক-বিকর্ষী শ্রেণীভুক্ত, কিন্তু অনুবীক্ষণ যন্ত্রে উহাকে বিশেষ স্পষ্টভাবে দেখা যায় না। আবার, সিলিসিক অ্যাসিডের স্যায় দ্রাবক-আকর্ষী সলে কোন কোন তড়িৎ-বিশ্লেষণ পদার্থ সামান্য পরিমাণে যুক্ত কবিলে উহা তঞ্চিত হয়।

### কোলয়েডীয় দ্রবণ প্রস্তুতি

দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েড—জিলেটিন, স্টার্চ, সাবান, রঞ্জক পদার্থ, ইত্যাদি জল-আকর্ষী জৈব যৌগকে উপযুক্ত তাপমাত্রায় জলে দ্রবীভূত কবিলেই, কিম্বা কোন পরা-আণবিক পদার্থকে (high polymers) যথা সেলুলোজ নাইট্রেট,

পলিস্টাইরিন, ইত্যাদি উপযুক্ত দ্রাবকে দ্রবীভূত করিলেই উহাদের কোলয়েডীয় দ্রবণ উৎপন্ন হয়।

**দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েড**—এই জাতীয় কোলয়েড বা কণাদল প্রস্তুত করিতে বিশেষ ধরণের পদ্ধতি অবলম্বন করা প্রয়োজন হয়। এই জাতীয় যাবতীয় পদ্ধতিকে মোটামুটি দুই ভাগে ভাগ করা যায় :

সংযুক্তি পদ্ধতি (Condensation Method)	বিভাজন পদ্ধতি (Disintegration Method)
এই পদ্ধতিতে অণুসমূহ ১। স্ফটক বণিকাসমূহ জোটবদ্ধ হয় এবং কোলয়েডীয় অকাসনব কণা উৎপন্ন হয়, যথা কৃষ্ণাঙ্গ উৎপাদিত, বা সাগরিক প্রক্রিয়ায় সল-এব উৎপাদিত, ইত্যাদি।	এই পদ্ধতিতে বহুদিকার দ্রবকে পিছুই কসিয়া, বাল্যসৈরী অকাসনব বণিকাসন বণিকাসন করা হয়, যথা Colloid Mill-এব সাহায্য কিয়া Electric arc-এব সাহায্য। কোলয়েড পদ্ধতি।

নিম্নে কয়েকটি সল-প্রস্তুতি অতি সংক্ষিপ্তভাবে বর্ণিত হইল :

$As_2S_3$ সল	১% আর্সেনায়াস অক্সাইডের জলীয় দ্রবণের সঠিক সম্প্রসৃত $H_2S$ দ্রবণ মিশাইলেই স্বচ্ছ হলুদবর্ণ কোলয়েড প্রস্তুত হয়। $H_2$ গ্যাস চালিত করিয়া অতিরিক্ত $H_2S$ দ্রব করিয়া কোলয়েড-টি বিশুদ্ধ করা হয়।
$Fe(OH)_3$ Sol	সদ্য প্রস্তুত সম্প্রসৃত $FeCl_3$ দ্রবণ বিন্দু বিন্দু করিয়া ফুটন্ত জলে (12 c.c. 34°) $FeCl_3$ 750 c.c. জলে) ঢালিলে আর্দ্র-বিশ্লেষিত হইয়া সুন্দর লালবর্ণের সল প্রস্তুত হয়। ঝিল্লী-বিশ্লেষণ দ্বারা বিশুদ্ধ করা হয়।
Silicic Acid Sol	সোডিয়াম সিলিকেট (অপর নাম Water glass বা Soluble glass) দ্রবণে (আপেক্ষিক গুরুত্ব 1.14) 4(N) $HCl$ অলোড়িত অবস্থায় যুক্ত করিয়া দ্রবণটি আসিড করা হয়। তারপর 2 — 3 গুণ আয়তন জল যুক্ত করিয়া ঝিল্লী-বিশ্লেষণ দ্বারা বিশুদ্ধ করা হয়।
Silicic Acid gel	অপেক্ষাকৃত গাঢ় সোডিয়াম সিলিকেট দ্রবণে যথেষ্ট আসিড যুক্ত করিয়া রাখিয়া দিলে সলটি কঠিন জেল হইয়া যায়। যত্যাধিক ঝিল্লী বিশ্লেষণ করিলেও এই সল-এব এই প্রকার জেল হইবার প্রবণতা দেখা যায়।

Sulphur Sol  
(Oden's)

সোডিয়াম থায়োসালফেটেব ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) দ্রবণে বিতৃষ্ণ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  যুক্ত করিলে সালফার অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই অধঃক্ষেপকে দ্রুত ঠাণ্ডা জলে ধৌত করিয়া জলে নাড়া চাড়া কবিলে উহা কোলয়েড অবস্থায় দ্রবীভূত হয়। ইহা অপলয়ন (Peptization)-এর উদাহরণ।

গোল্ড ক্লোরাইডকে  $\text{HCHO}$ , ট্যানিক অ্যাসিড, গ্লুকোস, P অথবা হাইড্রাজিন, ইত্যাদি দ্বারা বিজারণ :—

Gold Sol  
(Zsigmondy's)  
[সিগ্‌মন্ডিন  
গোল্ড সল]

120cc পুনর্পাতিত জলে 15 mg গোল্ড ক্লোরাইড - ক্লোরাইড  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ও 37 mg বিতৃষ্ণ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  দ্রবীভূত করিয়া উহাতে ফসফোবাসেব 0.5 সি সি ইথারীয় লগু দ্রবণ যুক্ত করিলে উজ্জ্বল লালবর্ণের সল উৎপন্ন হয়। এই সলে তড়িৎ-বিদ্রোহ পদার্থ যুক্ত করিলে কোলয়ডীয় কণিকাগুলি আকাব বৃদ্ধি হেতু সলটির লাল বর্ণ (বেগুনী আভাযুক্ত) নীল বর্ণে পরিবর্তিত হয়।

কোলয়ডীয় ধাতু  
(Bredig's  
Method)

ঈষৎ ক্ষারীয় ঠাণ্ডা জলে নিমজ্জিত ডেইটি ধাতুর তার (Au, Ag, Pt, etc)-এর মধ্যে বৈদ্যুতিক Arc প্রতিষ্ঠিত কবিলে এই প্রকার ধাতু কোলয়ডীয় দ্রবণ তৈয়াবী হয়।

কোলয়ডীয় জৈব  
পদার্থ

বোজিন, S বা Stearic acid এর আলকোহলে দ্রবণ জলে ফোঁটা ফোঁটা ঢালিয়া ও পরে ঈষৎ গবম কবিয়া আলকোহল তাড়াইয়া দিয়া উহাদের স্থল কণাদল সৃষ্টি কবা যায়। Cataphoresis, Coagulation, Tyndall effect, ইত্যাদি পরীক্ষার দ্বারা এই প্রকার কোলয়ডীয় দ্রবণ উপযোগী।

## কোলয়ডীয় দ্রবণের ধর্ম ( Properties of Colloidal Solutions )

সাধারণ ধর্ম : (ক) বর্ণ : কোন পদার্থের কোলয়ডীয় দ্রবণের বর্ণ ত্রৈ পদার্থটির নিজস্ব বর্ণের অনুরূপ নাও হইতে পারে। ব্লিগমন্ডিন পদ্ধতিতে প্রস্তুত গোল্ড সলের বর্ণ লাল, বা কাল ও নীলের মিশ্রণ, বর্ণের এইরূপ পাওয়া কোলয়ডীয় কণিকাগুলির আকাবের উপর নির্ভরশীল। সিলভার সলের বর্ণ ধূসর বা সবুজাভ ধূসর। সালফার সল প্রতিফলিত আলোকে বর্ণহীন, বা হাল্কা হলুদ বা গাঢ় হলুদবর্ণ দেখায়, কিন্তু নির্গত আলোকে (transmitted light) উহা

বর্ণ লাল। কোন কোন ক্ষেত্রে সলের বর্ণের ভিত্তিতে উহার কণিকার আকারও গণনা করা সম্ভব হইয়াছে।

(খ) কোলয়ডীয় কণিকার আকৃতি :—

(i) জল-বিকর্ষী কোলয়েড্ (Hydrophobic Sols) : ইহাদের কণাগুলি যদিও অধিকাংশ ক্ষেত্রে মোটামুটি গোল আকৃতির হয় কিন্তু কোন কোন সল-এর কণাগুলি অপ্রতিসম আকৃতির (দণ্ড বা খালার স্থায়) হয়।  $V_2O_5$  সল, Ferric Hydroxide সল, Tannic Acid সল, ইত্যাদি কোন কোন সলকে আলোড়িত করিলে উহা সিঞ্জেব স্থায় চক্চক্ করে এবং ইহার কারণ উহাদের কণাগুলির অপ্রতিসম আকৃতি।

(ii) জল-আকর্ষী কোলয়েড (Hydrophilic Colloids)—প্রোটিনের আকৃতি সম্বন্ধে, বস্তুতঃ পৰা-অণুদের (High Polymers) আয়তন ও আকৃতি সম্বন্ধে, ইদানীংকালে অসংখ্য গবেষণা চলিতেছে এবং তাহার ফলে এ সম্বন্ধে অনেক কিছু জানা গিয়াছে। রক্ত ও হৃদয়ের প্রোটিন সমূহ (albumins and globulins) মোটামুটি গোলাকাকার, কিন্তু প্রাণিদেহ যে-সকল প্রোটিন দ্বারা গঠিত তাহার তত্ত্ব স্থায় আকৃতিবিশিষ্ট, অর্থাৎ উহাদের অণু যথেষ্ট শক্ত ও লম্বা ধরণের (যথা, ত্বক ও হাড়ের কোলাজেন, মাংসপেশীর মায়োসিন, ইত্যাদি)। ইহা নিত্যন্তই স্বাভাবিক, কারণ দণ্ড ও তন্তু বাস্তব-উপকরণ হিসাবে যথেষ্ট উপযোগী হইলেও তরল-প্রবাহের বাপারে উহা নিত্যন্তই অনুপযুক্ত, কারণ উহার কৈশিক নলেব নালা অবকদ্ধ করিয়া তরল-প্রবাহ বন্ধ করিয়া দিতে পারে। রক্ত ঘনীভূত হইবার সময় ফাইব্রিনোজেন প্রোটিনটি লম্বা তন্তু আকৃতি প্রাপ্ত হয়।

(গ) ঘনত্ব :—দ্রাবক-বিকর্ষী সলের ঘনত্ব সাধারণ মিশ্রণ-সূত্র মানিয়া চলে। কিন্তু জিলেটিন, আঠা, প্রভৃতি দ্রাবক-আকর্ষী সলের ক্ষেত্রে জলের সহিত উহাদের তত্ত্ব পাবস্পরিক ক্রিয়া-বিক্রিয়ার ফলে সিস্টেমের মোট আয়তনের হ্রাস ঘটে; সুতরাং দ্রবণের ঘনত্ব তত্ত্বগতভাবে গণনা করা সম্ভব নহে। উদাহরণস্বরূপ, 100 সি. সি. জলে 10 গ্রাম জিলেটিন দ্রবীভূত করিয়া প্রাপ্ত কোলয়ডীয় দ্রবণের আয়তন মাত্র 96.07 সি. সি।

(ঘ) অভিস্রাবীয়া চাপ ও আণবিক ওজন :—কোলয়ডীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয়া চাপ সাধারণতঃ খুব কম, এবং দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডের ক্ষেত্রে উহা পৰীক্ষামূলকভাবে নির্ধারণ করা অসম্ভব, কারণ এই দ্রবণের কে লয়ডীয় দ্রবণকে সম্পূর্ণভাবে তড়িৎবিশ্লেক্ষ পদার্থমুক্ত করা অত্যন্ত অসুবিধাজনক। অতি সামান্য পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেক্ষ পদার্থের উপস্থিতিও কোলয়ডীয় দ্রবণের অভিস্রাবীয়া চাপকে এত অধিক মাত্রায় প্রভাবিত করে যে অনেক ক্ষেত্রেই কোলয়েডজনিত প্রভাবের

উপবোক্ত ধারণার সত্যতা অতি সহজ গণনা দ্বারা প্রতিপন্ন করা যাইতে পারে। সাধারণ কোলয়ডীয় কণিকার ব্যাস, ধরা যাক, অক্সিজেন অণুর ব্যাস অপেক্ষা মোটামুটিভাবে  $10^{11}$  গুণ বেশি ; সুতরাং, উহার ভর অক্সিজেন অণুর ভর অপেক্ষা  $(10^3)^3 = 10^9$  গুণ অধিক। সুতরাং যদি ধরিয়া লওয়া হয় যে, এইরূপ কোলয়ডীয় কণিকার গতিশক্তি সাধারণ গ্যাসীয় অণুর গতিশক্তির সমান, তাহা হইলে কণিকাটির গতিবেগ গ্যাসীয় অণুর  $1/\sqrt{10^9}$  গুণ হইবে। এখন, অক্সিজেন অণুর গতিবেগ মোটামুটিভাবে  $5 \times 10^4$  সে. মি./সেকেন্ড (২২ পৃষ্ঠা) ; সুতরাং, সাধারণ আকারের কোলয়ডীয় কণিকার গতিবেগ হইবে মোটামুটিভাবে  $5 \times 10^4 / \sqrt{10^9}$ , অর্থাৎ প্রতি সেকেন্ডে কয়েক সেন্টিমিটার, এবং ইহা কণিকাগুলির গতিবিধি চাক্ষুষ পর্যবেক্ষণের পক্ষে অবশ্যই যথেষ্ট মন্থর ও উপযোগী।

**বৈদ্যুতিক ধর্ম :** (ক) কোলয়েডের তড়িৎ আধান ও ক্যাটাফোরেসিস (Electrical Properties ; (a) Electric Charge of Colloids and Cataphoresis) : দ্রাবক-বিরোধী ও দ্রাবক-আকর্ষী উভয় প্রকার কোলয়ডীয় কণিকাই তড়িৎায়িত কণিকা। সুতরাং, কোলয়ডীয় দ্রবণকে বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রে স্থাপন করিলে কোলয়ডীয় কণিকাগুলি উহাদের তড়িৎ-আধানের প্রকৃতির বিত্তিন্নতা অনুযায়ী ক্যাথোড বা আনোডের দিকে গতিশীল হয় (তালিকা দ্রষ্টব্য)। প্রতি একক

ধনাত্মক আধানযুক্ত (+)	ঋণাত্মক আধানযুক্ত (-)
খাতব হাইড্রক্সাইড সল, যথা $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol, $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sol, ইত্যাদি।	বিভিন্ন ধাতুর সল যথা, $\text{Au-sol}$ , $\text{Pt-sol}$ , ইত্যাদি। সালফার sol, বিভিন্ন সালফাইড যথা, $\text{As}_2\text{S}_3$ -sol ইত্যাদি। সিলিনিক অ্যাসিড Sol, ভ্যানিডিয়াম পেন্টঅক্সাইড Sol।
অ্যাসিড দ্রবণে দ্রবীভূত বিভিন্ন প্রোটিন।	জৈব কোলায়েড সমূহ, যথা, স্ট.ট, গাম
কোন কোন ক্ষারীয় বস্তুক পদার্থ।	আব'বিক জেলটিন, ইত্যাদি।
	কোন কোন অ্যাসিডযুক্ত বস্তুক পদার্থ।

বিভব-ঢালের ক্ষেত্রে প্রতি সেকেন্ডে উহাদের গতিবেগ মোটামুটিভাবে এক মাইক্রনের ( $\mu$ , এক মিলিমিটারের এক-সহস্রাংশ,  $10^{-6}\text{m}$ ) কাছাকাছি, অর্থাৎ সাধারণ আলনের তুলনায় এইরূপ কোলয়ডীয় একক মোটামুটিভাবে পাঁচগুণ মন্থর গতি। বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রে কোলয়েডেব এইরূপ গতিবিধিকে বলা হয় ক্যাটাফোরেসিস (অথবা, সাধারণভাবে ইলেকট্রোফোরেসিস)। ইলেকট্রোফোরেসিস সংক্রান্ত যাবতীয় ঘটনা ব্যাখ্যার সুবিধার্থে মনে করা হয় যে, কোলয়ডীয় কণিকাগুলির পৃষ্ঠতল ও দ্রবণের মধ্যে অবশ্যই কোন বিভবপ্রভেদের অস্তিত্ব আছে, যাহার প্রভাবে কণিকাগুলির এইরূপ গতিবিধির উৎপত্তি ঘটে। এই বিভবকে বলা

হয় জেটা-বিভব (Zeta Potential) এবং উহাৰ মান সাধাৰণতঃ ৫০ মিলিভোল্টেৰ কাছাকাছি।

**সম-তড়িৎ বিন্দু ( Iso-electric Point ) :** দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়ডসমূহ, বিশেষতঃ বিভিন্ন ধৰণেৰ প্ৰোটিন, যথা আলবুমিন, গ্লোবুলিন, জিলেটিন, ইত্যাদি উভধৰ্মী প্ৰকৃতিবিশিষ্ট (ampholyte), উহাৰা তীব্ৰ অ্যাসিড দ্ৰবণে ধনাত্মক ও ক্ষাৰীয় দ্ৰবণে ঋণাত্মক তড়িৎ-বিশিষ্ট হইয়া থাকে। এই ধৰণেৰ প্ৰত্যেক উভধৰ্মী কোলয়েডেৰ ক্ষেত্ৰে হাইড্ৰোজেন আয়নেৰ এমন কোন সুনিৰ্দিষ্ট গাঢ়ত্ব লক্ষ্য কৰা যায়, যে  $[H^+]$  গাঢ়ত্বেৰ দ্ৰবণে কোলয়েডটি কাথোড বা আনোড কোনদিকেই গতিশীল হয় না। হাইড্ৰোজেন আয়নেৰ এই গাঢ়ত্বেৰ সংশ্লিষ্ট  $pH$ -কে বলা হয় কোলয়েডটিৰ সম-তড়িৎ বিন্দু (iso-electric point), এবং অধিকাংশ শ্ৰেণীৰ কোলয়েডেৰ ক্ষেত্ৰেই কোন স্বল্প  $pH$  বিস্তাৰেৰ মধ্যে এইকপ ঘটে। বিভিন্ন উৎস হইতে প্ৰাপ্ত হেমোগ্লোবিনেৰ সম-তড়িৎবিন্দু ৪.৩ হইতে ৫.৩  $pH$ -বিস্তাৰেৰ মধ্যবৰ্তী এবং জিলেটিনেৰ ক্ষেত্ৰে উহা ৭.৭  $pH$ -এৰ কাছাকাছি।

**দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডেৰ তড়িৎ-আধানৰ উৎস (Origin of Charge of Lyophobic Colloids) :** কোলয়ডীয় কণিকাব তড়িৎ-আধানৰ উৎপত্তিৰ মূল কাৰণ উহাদেৰ পৃষ্ঠতলস্থ বিভিন্ন ভাঙন-বিভাজন পদাৰ্থেৰ মূলকৰ ভাঙন-বিয়োজনক্ৰিয়া। এই মূলকগুলি কোলয়েড অণুটিৰ অংশ হইতে পাবে, অথবা কোলয়েডটিৰ তঞ্চনক্ৰিয়া প্ৰতিবেগেৰ উদ্বেগে বাৰম্বাৰ কোন তড়িৎবিশেষ পদাৰ্থেৰ স-গঠক অংশ হইতে পাবে। যথা, ফেবিক হাইড্ৰক্সাইড হইতে কিছু বিদ্যুৎ  $OH^-$ -আয়নেৰ স্বতঃ-বিয়োজনৰ ফলেই এইকপ কাণকা ধনাত্মক হইয়া থাকে। সিলিসিক অ্যাসিড সল্ ঋণাত্মক হইবাৰ কাৰণ, অ্যাসিডিটি নিজেই বিয়োজিত হইয়া জলীয় মাধ্যমে  $H^+$  আয়ন উৎপন্ন কৰে। যেকোন সালফাইড সলে কোন ঋণাত্মক-অ্যাসিড, যথা  $H_2S$  যুক্ত কৰিলে উহাৰ স্বায়িত্ব বৃদ্ধি পায়, এবং এই স্বায়িত্ব-বৃদ্ধিকাৰক পদাৰ্থটিৰ বিয়োজনে  $H^+$  আয়ন বিমুক্ত হইবাৰ ফলেই সালফাইড কণিকাক ঋণাত্মক আধান লাভ কৰে। অনুরূপভাৱে, স্বল্প অ্যাসিড (এ লবণ) জাতীয় পদাৰ্থ দাতব্য সলৈৰ স্বায়িত্ব বৃদ্ধি কৰে এবং এই পদাৰ্থটি হইতে  $H^+$  আয়ন (লবণৰ ক্ষেত্ৰে কোন ক্যাটায়ন) বিয়োজিত হইয়া দ্ৰবণে বিমুক্ত হয় এবং সেইদৰে দাতব্য সল সাধাৰণতঃ ঋণাত্মক আধানযুক্ত হয়।

(খ) **দ্রাবক-বিকর্ষী কোলয়েডেৰ তঞ্চনক্ৰিয়া :** কোন দ্রাবক-বিবোধী কোলয়ডীয় দ্ৰবণে স্বল্প পৰিমাণ কোন তড়িৎবিশেষ পদাৰ্থ যুক্ত কৰিলে লক্ষ্য কৰা যায়, সল্টি ক্ৰমশঃ অস্বচ্ছ হইয়া উঠে এবং বিস্তৃত দশাটি অবশেষে অধঃক্ষেপ হিসাবে পৃথগীভূত হয়। এই ঘটনাকে বলা হয় তঞ্চনক্ৰিয়া বা কোলয়েডেৰ অধঃক্ষেপনক্ৰিয়া। সাধাৰণ বা অতি শক্তিশালী পৰা-অণুবীক্ষণ যন্ত্ৰে তঞ্চনক্ৰিয়া পৰ্যবেক্ষণ কৰিলে বুঝা যায় যে, ক্ষুদ্ৰাকার কোলয়ডীয় কণিকাগুলি একত্ৰিত হইয়া অপেক্ষাকৃত বৃহদাকার কণিকায় পৰিণত হয় এবং এই কণিকাগুলি আকাৰে এত বড়

যে উহারা কোলয়েডীয় অবস্থায় থাকিতে সক্ষম না হইয়া নীচে থিতাইয়া পড়ে। নদী ও সমুদ্রের সঙ্গমস্থলে নদীর জলে উপস্থিত যুক্তিকা-কোলয়েড সমুদ্রজলের লবণের প্রভাবে তক্ষিত হইবার ফলেই ব-দ্রীপের উৎপত্তি ঘটে। দুগ্ধ নষ্ট হওয়া (ছানা কাটা) কিম্বা সাবান ভৈয়ারীর সময় নূন দ্বারা অধঃক্ষেপন, তক্ষনক্রিয়ায় বাবহারিক উদাহরণ।

সকল তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তক্ষনক্ষমতা সমান নহে। তক্ষনক্ষমতা স্থিরীকৃত হয় যোজ্যতা দ্বারা, অর্থাৎ কোলয়েডটির বিপরীত তড়িৎধর্মী আয়নটির তড়িৎ-আধানের মান দ্বারা। নিয়োক্ত তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে, ধনাত্মক ফেরিক হাইড্রক্সাইড সল-এর তক্ষনে একযোজী ক্লোরাইড বা নাইট্রেট আয়ন অপেক্ষা দ্বিযোজী সাল্ফেট আয়ন প্রায় 50 গুণ অধিকতর উপযোগী ; অনুরূপভাবে, ঋণাত্মক আর্সেনিয়াস্ সাল্ফাইড সল-এব ক্ষেত্রে যে তক্ষনকারী পদার্থেব ধনাত্মক যোজ্যতার মান যত বেশী তাহার উপযোগিতাও তত বেশী। এই তথ্যটি তক্ষন সূত্র কিম্বা শুলৎস-হার্ডি তক্ষন সূত্র (Schulze-Hardy Coagulation rule) নামে পরিচিত : কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তক্ষনক্ষমতা উহার সংগঠক যে আয়ন কোলয়েডীয় কণিকাটির বিপরীত তড়িৎধর্মী প্রধানতঃ তাহার যোজ্যতার উপর নির্ভরশীল।

তক্ষন ক্রিয়া কিভাবে ঘটে সে সম্বন্ধে আধুনিক ধারণা হইল এই যে, প্রযুক্ত লবণের আয়নাব্দ মণ্ডলের (ion atmosphere) প্রভাবে কোলয়েড কণাব বৈদ্যুতিক ডবল স্তর (electrical double layer) সংকুচিত হয় ও তাহার ফলে জেটা-বিভব (Zeta potential) কমিয়া যায়। উপরন্তু, সম্ভবতঃ কোলয়েডটির বহির্গায়েব তড়িৎ-আধান

ফেরিক হাইড্রক্সাইড (+)		আর্সেনিয়াস সাল্ফাইড অল্ (-)	
তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	তক্ষনকারী গাঢ়তা (মিলি-মোল/লিটার)	তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ	তক্ষনকারী গাঢ়তা (মিলি-মোল/লিটার)
NaCl	9.25	NaCl	51
$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	9.64	KNO <sub>3</sub>	50
KNO <sub>3</sub>	11.9	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65.5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.204	MgCl <sub>2</sub>	0.72
MgSO <sub>4</sub>	0.217	MgSO <sub>4</sub>	0.81
		BaCl <sub>2</sub>	0.69
		AlCl <sub>3</sub>	0.093
		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095
		$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.096



সংযুক্ত তড়িৎবিদ্যেয় পদার্থটির বিপরীত তড়িৎধর্মী আয়নটি দ্বারা কিছুটা প্রশমিত হয়, এবং অতঃপর কণিকাগুলির মধ্যে পারস্পরিক সমঝায় ঘটে। এইরূপ ব্যাখ্যা সপক্ষে বলা সাইতে পারে যে, বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা লক্ষ্য করা যায়, বিপরীত তড়িৎধর্মী দুইটি কোলয়েডীয় দ্রবণ পরস্পর মিশ্রিত করিলে উহারা উভয়েই তড়িত হয়। ইহাকে কোলয়েডের পারস্পরিক তৎকণপ্রভাব বলা হয়।

**দ্রাবক-আকর্ষী কোলয়েডের সংরক্ষণকারী প্রভাব (Protective Action of Lyophilic Colloids) :** দ্রাবক-আকর্ষী প্রকৃতির কোলয়েড যে শুধুমাত্র অত্যন্ত স্থায়ী তাহাই নহে, কোন দ্রাবক-বিবোধী সালে এই ধরনের কোলয়েড যুক্ত করিলে উহার স্থায়িত্ব যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়, অর্থাৎ তড়িৎবিদ্যেয় পদার্থের প্রভাবে উহার তড়িত হইবার প্রবণতা হ্রাস পায়। এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে দ্রাবক-আকর্ষী সল-এর স্থায়িত্ব এত অধিক মাত্রায় বৃদ্ধি পায় যে উহাকে শুষ্ক করিয়া বিস্তার মাধ্যমটিতে পুনরায় বিস্তৃত কবাও সম্ভবপর হইয়া থাকে। ফটোগ্রাফীর ফিল্ম কোলয়ডীয় সংরক্ষণের অতি উৎকৃষ্ট দৃষ্টান্ত; এইক্ষেত্রে দ্রাবক-আকর্ষী জিলেটিন দ্বারা দ্রাবক-বিবোধী সিলভার ব্রোমাইডকে সংরক্ষিত কবা হয়। অনুকপভাবে, যুক্তিকাস্থিত হিউমিক অ্যাসিড কোলয়েডের সংস্পর্শে কর্দম কণিকাগুলির স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়। কোন কোন ক্ষেত্রে এইকপ সংরক্ষণকারী প্রভাব যে কত অধিক হইতে পারে তাহার দৃষ্টান্ত হিসাবে উল্লেখ করা যাইতে পারে কোলারগল (collargol) নামক এক প্রকার ঔষধ, যাহাতে প্রায় 70% ভাগ কোলয়ডীয় সিলভার সংরক্ষিত অবস্থায় থাকে। গরুর দুধের তুলনায় গাধার দুধ অপেক্ষাকৃত অধিকতর সচ্ছন্দ্রপাচ্য এবং শিশুদের দুর্বল পাকযন্ত্রের উপযোগী, কারণ কোলয়ডীয় তৎকণজিয় বাচাবে শেষোক্ত প্রকার দুধ অধিক সংরক্ষিত। Mayonnaise-এ ডিমের স্বেতাংশ ও আইস্ ক্রীমে জিলেটিন এই প্রকার কোলয়ডীয় সংরক্ষণের পরিচিত উদাহরণ।

বিভিন্ন জল-আকর্ষী কোলয়েডের সংরক্ষণকারী ক্ষমতার মধ্যে যথেষ্ট বিভিন্নতা বর্তমান। কোন কোলয়েডের সংরক্ষণকারী ক্ষমতার মাত্রিক পরিমাপ কবা হয় গোল্ডসংখ্যা দ্বারা। 10 সি. সি, প্রমাণ

গোল্ড সলে (0.0053-0.0058%) 1 সি,

সি, 10% সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ

যুক্ত করিলে সলটির লাল হইতে

বেগুনী বর্ণে পরিবর্তন প্রতিরোধ

করিতে সর্বনিম্ন যত মিলিগ্রাম

পরিমাণ কোন নির্দিষ্ট জল-আকর্ষী কোলয়েড প্রয়োজন, তাহাকে বলা

পদার্থ	গোল্ড সংখ্যা
ডেক্সট্রিন	125 — 150
স্টার্চ	10 — 15
গাম অ্যারাবিক	0.10 — 0.15
জিলেটিন	0.005 — 0.0125

হয় ঐ কোলয়েডটির গোল্ডসংখ্যা (Gold Number)। কয়েকটি কোলয়েডের গোল্ডসংখ্যা পার্শ্ববর্তী তালিকায় প্রদত্ত হইল; উহা হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রোটিন ভিন্ন অস্বাভাবিক পদার্থের তুলনায় জিলেটিনের গোল্ডসংখ্যা অনেক কম, অর্থাৎ উহার সংরক্ষণকারী ক্ষমতা অপেক্ষাকৃত অধিক। চিকিৎসাশাস্ত্রে কোন কোন রোগের সনাক্তকরণে গোল্ডসংখ্যার অতি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে, কারণ স্নায়ুতন্ত্র-ঘটিত কোন কোন রোগে সূক্ষ্মাঙ্গিত তরলের গোল্ডসংখ্যার সুনির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটে।

(খ) অপলয়ন ক্রিয়া (Peptization): যে-কোন প্রকার জেলের সলে কপাস্তরকে পূর্বে অপলয়ন ক্রিয়া বলা হইত। কিন্তু অধুনা এই শব্দটি অনেক নিম্নতর অর্থে ব্যবহার করা হইয়া থাকে। অপলয়ন অর্থে আজকাল তক্ষিত পদার্থ, অধঃক্ষেপ বা অপর যে-কোন প্রকার কঠিন পদার্থকে বোলয়ডীয় অবস্থায় বিলুপ্ত-করণকে বুঝায়। অতি স্বল্প পরিমাণ কোন তৃতীয় পদার্থের উপস্থিতি প্রায়শঃই এইকণ কপাস্তর ক্রিয়াকে সহায়তা করে এবং এইকণ পদার্থকে বলা হয় অপলয়ক পদার্থ (Peptizing agent)। স্বল্প গাঢ় অবস্থায় অনেক আয়ন অপলয়ক পদার্থ হিসাবে কাম করে। যথা,  $\text{AgCl}$  অধঃক্ষেপ  $\text{Ag}^+$  বা  $\text{Cl}^-$  আয়নের প্রভাবে অপলয়িত হয়, তক্ষিত ফেবিক হাইড্রক্সাইড অতি সামান্য পরিমাণ ফেরি ক্লোরাইডের উপস্থিতি দ্বারা অপলয়িত হয়, ইত্যাদি। বৈজ্ঞানিক রসায়নে অপলয়ন ক্রিয়া প্রায়শঃই অনেক অসুবিধা সৃষ্টি করে, কারণ অনেক অধঃক্ষেপ ধৌতকরণকালে অপলয়িত হইবার দরুন পাত্রাবলি বা গজের (filters paper) মধ্য দিয়া চলিয়া যায়।

পরা-পরিষ্কার (Ultra-filtration): বোলয়ডীয় দ্রবণ সাধারণ পরিষ্কার কাগজের মধ্য দিয়া সহজেই নির্গত হয়, কারণ উক্ত দ্রবণগুলি কোলয়ডীয় কণিকা আটকাইয়া বাধার মত চোটে নয়। কিন্তু, কোলোয়ডীয় বা কঠিনীকৃত জেলোটিন নিমিত্ত এমন বিশেষ ধরণের ঝিলি প্রস্তুত করা সম্ভব যাহা কোলয়ডীয় কণিকাকে ধরিয়া বাধিতে সক্ষম। কোলোয়ডীয় গাঢ় প্রয়োজনানুযায়ী পরিবর্তন বাধ্যতামূলক অথবা বৈজ্ঞানিক ঝিলি প্রস্তুত করা হয়। পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন আকারের দ্রবণমূলক এই ধরণের ঝিলি ব্যবহার করিলে এবং কোন নির্দিষ্ট কোলয়েড কোন কোন ঝিলির মধ্য দিয়া বহির্গত হইতে সক্ষম তাহা লক্ষ্য করিলে কোলয়ডীয় আকার সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই ধরণের ঝিলির সাহায্যে কোলয়েডের পরিষ্কার ক্রিয়াকে বলা হয় পরা-পরিষ্কার। উদাহরণ আণবিক চালুনি (Molecular Sieves) নামক অধিকতর সূক্ষ্ম ধরণের এমন পরা-পরিষ্কারক পদার্থ প্রস্তুত করা সম্ভব হইয়াছে যাহার দ্বারা সাধারণ অণু পৃথকীভূত করা সম্ভব।

**ইমালসন (Emulsions):** যে কোলয়েডীয় দ্রবণের বিস্তৃত দশাটি তরল পদার্থ, তাহাকে বলা হয় ইমালসন। সুতরাং, যে সিস্টেমে কোন একটি তরল দশা অপর কোন তরল দশায় গোলাকার কণিকারূপে বিস্তৃত থাকে, তাহাকে বলা হয় ইমালসন। ইমালসনের সর্বাধিক সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল দুধ; ইহা ইমালসন-কারক (emulsifier) কপে কেসিনের সহায়তায় জলীয় মাধ্যমে চর্বির সূক্ষ্ম কণিকার অবদ্রবণ মাত্র। এই ধরণের ইমালসন জলে-তেল ধরণের। অপরপক্ষে, মাখন উহার বিপরীত ধরণের (তেলে-জল) ইমালসনের দৃষ্টান্ত; এই ক্ষেত্রে জলের অতি সূক্ষ্ম কণিকা চর্বিঘটিত কোন মাধ্যমে কোলয়েডীয় অবস্থায় থাকে।

কোন তেপকে জল-সহিত মিশ্রিত হইবে ইমালসন প্রস্তুত হইবে এমন কোন স্থিতি নষ্ট, কারণ কিছুকণ বাগিয়া দিগেই তেপ ও জল পুনরায় দুইটি পৃথক দ্রব্যে পৃথগীকৃত হইয়া যায়। তাই ইমালসন প্রস্তুত হইয়া কোন ইমালসন-কারক বা স্থায়ীকরক পদার্থ (stabiliser) যুক্ত করা প্রয়োজন। জলে-তেপ ধরণের ইমালসনের ক্ষেত্রে কাবখাতুঘটিত বিভিন্ন সাবান, গাম আকাসিয়া (gum acacia), গাম ট্রাগাকান্থ (gum tragacanth), ইত্যাদি অতি উৎকৃষ্ট স্থায়ীকরক পদার্থ হিসাবে কাৰ্য্য করে; অপরপক্ষে, শুষ্কাতুঘটিত বিভিন্ন সাবান বিপরীত ধরণের ইমালসনের স্থায়ীকরক হিসাবে কাৰ্য্য করে। কঙ্ক-লিভার তেল ইমালসন, অ্যাঞ্জিয়ার্স ইমালসন (Angier's Emulsion), ইত্যাদি বিভিন্ন ভেদে ইমালসন জলে-তেল ধরণের, এবং উহাদের প্রস্তুতিকালে বহু বিভিন্ন ধরণের ইমালসনকারক পদার্থ, যথা ডিমের কুসুম (egg yolk), কেসিন, বিভিন্ন ধরণের স্টার্চ, আর্টারিশ রস, স্ট্রাপোনিন, ইত্যাদি যুক্ত করা হয়। অবশ্য, অধিকাংশ ইমালসনই স্থূল অবদ্রবণ মাত্র এবং সূক্ষ্ম গোলাকার কণিকাসমূহের গড় ব্যাস মৌটোমুটিভাবে কয়েকশত মাইক্রন।

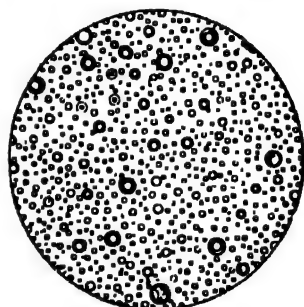


Fig. 113—অণুবীক্ষণ যন্ত্রে  
দৃষ্ট দ্রুপ

**জেল (Gels):** জেলেটিন ও আগারের সল্কে শীতল করিলে জেলির দ্বারা অর্ধকঠিন পদার্থ পাওয়া যায় এবং ইহাকে বলা হয় জেল। জেল-এ বিস্তৃত দশাটির শতকরা ভাগ যদিও খুবই কম, তথাপি উহার কোন কোন ধর্ম কঠিন পদার্থের অনুরূপ। শতকরা 2 ভাগ অপেক্ষাও কম গাঢ়ত্বের আগার দ্রবণকে শীতল করিলে যথেষ্ট শক্ত ধরণের জেল উৎপন্ন হয়। সুতরাং, জেল বলিতে স্বচ্ছ ধরণের এমন অর্ধকঠিন পদার্থকে বুঝায় যাহাতে তরলের শতকরা ভাগ যথেষ্ট অধিক এবং যাহা নিজের আকৃতি বজায় রাখিতে সক্ষম, যাহা যান্ত্রিক বিকৃতির চেষ্টাকে অন্ততঃ কিছুমাত্রা প্রতিরোধ করিতে পারে এবং যাহার কোনরূপ আনুবীক্ষণিক গঠন লক্ষিত হয় না।

বিভিন্ন ধরণের জেলকে মোটামুটিভাবে দুইভাগে বিভক্ত করা হয়—স্থিতি-স্থাপক ও অ-স্থিতিস্থাপক। জিলেটিন, অ্যাগার, ইত্যাদি প্রথম শ্রেণীর অন্তর্গত এবং সিলিসিক অ্যাসিড জেল ও অধিকাংশ অজৈব অধঃক্ষেপ দ্বিতীয় প্রকার জেলের দৃষ্টান্ত। জেল-এর ব্যাপক ব্যবহারের দৃষ্টান্ত হইল জ্যাম ও জেলী (pectin-জেল), রাস্টিং জিলেটিন (নাইট্রোসেলুলোস্ জেল যাহা ডিনায়াইটের দ্বারা ব্যবহার করা হয়), নাপাম (বা আণ্ডেন) বোমা (পেট্রোলিয়ামে সোবানের জেল), ইত্যাদি।

বিস্তৃত জেলকে বাহ্যে উন্মুক্ত বায়ুতে সাধারণ তাপমাত্রাতেও উষ্ণ হইতে যথেষ্ট দ্রুত জল বিমুক্ত হয় এবং কাঁচের দ্বারা স্তম্ভ রক্ষণ পদার্থে পরিণত হয়। কোন কোন ক্ষেত্রে জেলকে যথেষ্ট দীর্ঘ সময় বায়ুতে দিলে উত্তাব বিস্তৃত দশাটির সংকোচনের ফলে তখন বিস্তার-মাধ্যমটির কিসদংশ পুনরীভূত হইয়া যায়; ইতাকে বলা হয় সিনেরিসিস (Syneresis)।

জেলের আভ্যন্তরীণ গঠন সম্পর্কে বিভিন্ন বিজ্ঞানীর মধ্যে এখনও যথেষ্ট মতবৈধতা বর্তমান কিন্তু, সাধারণতঃ মনে করা যায় যে, কোন তখন মাধ্যমে জালক গঠনের (network structure) কঠিন দশার বিস্তৃতির ক্ষেত্রেই জেলের উৎপত্তি ঘটে। অল্প বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে জেল দশাটি বিশেষ কোন সীমিত অংশে ব্যবহৃত করা হয় না, বরং বিভিন্ন ধরণের পদার্থ জেলা নামে পরিচিত যাহাদের সবগুলোর আভ্যন্তরীণ গঠন একই, এবং, বলাও হইতে পারে।

কোলয়েড রসায়নের গুরুত্বঃ কৃষিক্ষেত্রে এবং চামড়া-ব্যাটানিং, রঞ্জন ক্রিয়া, বিভিন্ন ধরণের পেইন্ট, ফটোগ্রাফির ফিল্ম, পিচ্ছিলকারী গ্রীজ, ইত্যাদি উৎপাদনবিধিতে বিভিন্ন শিল্পে ব্যবহৃত পদার্থাদি অজ্ঞানি-কোলয়েডীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট এবং ইহাদের রাসায়নিক প্রক্রিয়াসমূহের উপযুক্ত নিয়ন্ত্রণের জন্য কোলয়েড বিজ্ঞানের জ্ঞান অবশ্য প্রয়োজনীয়। অনেক শ্রেণীর ঔষধাদি হয় ইমালসন নতুবা কোলয়েডীয় অবলম্বন, কারণ এইরূপ সূক্ষ্ম চূর্ণিত অবস্থার অধিকাংশ পদার্থই অত্যন্ত সক্রিয় এবং উহারা দেহে অতি সহজেই শোষিত হয়। অবশ্য কোলয়েড বিজ্ঞানের সর্বাধিক গুরুত্ব এই কারণে যে, জীবনের মূল প্রকৃতিই কোলয়েডীয়; বিজ্ঞানী ফিশার ইহা অতি সুন্দরভাবে প্রকাশ করিয়াছেন এইভাবে যে “কোলয়েড রসায়ন হইল রসায়ন ও পদার্থ বিজ্ঞানের সঙ্কীর্ণ এবং ভগবান এখানেই নিজ স্বরূপে প্রকাশিত”। বিস্তৃত জীবনরহস্যের মূল চাবিকাঠি কোলয়েড বিজ্ঞানে নিহিত ইহা বলিলে অবশ্যই অতিরঞ্জন দোষ ঘটবে।

### প্রশ্নমালা

১. গ্রাহ্যমের মতে কোলয়েডের সংজ্ঞা বিকল্প? তাঁহার ধারণার বিরুদ্ধে পরিবর্তন করা হইয়াছে তাহা আলোচনা কর।

২. যে কোন একটি জল-আকর্ষী ও একটি জল-বিকর্ষী কোলয়েডের প্রস্তুত পদ্ধতি বর্ণনা কর। ইহাদের চারটি মূলগত পার্থক্য পরীক্ষামূলক ভাবে কি প্রকারে দেখান যাইবে, তাহা বর্ণনা কর।

৩. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ : (ক) ঝিল্লী-বিপ্লষণ, (খ) কোলয়েডের ক্ষেত্রে পরা-অনুবীক্ষণ-যন্ত্রের উপযোগিতা, (গ) অপলয়ন ক্রিয়া দ্বারা বিশ্লেষণে বাধা সৃষ্টি, (ঘ) ক্যাটাফোরেসিস, (ঙ) পাবমুটিট, (চ) কোলয়েডের বাবহাবিক প্রয়োগ, (ছ) ব্রাউনীয় গতিবিধি, (জ) সম-ভিৎ-বিন্দু, (ঝ) দ্রাবক-আকর্ষী ও দ্রাবক-বিরোধী কোলয়েড এবং তখনক্রিয়ার বিচারে ইহাদের স্থায়িত্ব।

৪. একটি স্বচ্ছ জলীয় দ্রবণ তোমা'য় দেওয়া হইল। উহা প্রকৃত দ্রবণ কিবা কোলয়েডীয় দ্রবণ উহা বিচার কবিব ব জ্ঞপ্ত কি কি পরীক্ষা করিবে। দ্রবণটি জল-আকর্ষী বা জল-বিকর্ষী কে'ন শ্রেণীভুক্ত কি কবিত্বা স্থির করিবে ?

৫ ঝিল্লী-বিপ্লষণ কাহাকে বলে ? নকল কিডনীর প্লাস্মাকৌশল সম্বন্ধে আলোচনা কর। নিম্নলিখিত পদার্থ-সমূহের ঝিল্লী-বিপ্লষণে কি ঘটে তাহা বর্ণনা কর :—(ক) গ্লুকোজ, (খ) বক্ত-প্লাজমা, (গ) চাউলকে জলের সচিৎ ফুটাইয়া প্রাপ্ত তরল, এবং (ঘ) সোডিয়াম সিলিকেটের অ্যাসিড-যুক্ত দ্রবণ।

৬ টিন্ডাল ক্রিয়া (Tyndall Effect) কাহাকে বলে। পরা-অনুবীক্ষণ যন্ত্রেব সচিৎ ইহার সম্পর্ক কি কুয়্যাসার মধ্যে নেটেবেব হেড্‌লাইটের কার্য-কারিতা হ্রাস প ওয়াব কাবণ খালোচনা কব। কুয়্যাসার হেড্‌লাইট (fog light) সাধাবণতঃ হলুদবর্ণেব হয় কেন ?

৭ একটি গে'ল্ড সল্ এ ০.১ গ্রাম/লিটার সোনা বর্ভমান এবং কণাগুলি গোলাকার। অগ্ৰ কোন প্রকার দ্রাব্য পদার্থ অবর্ভমান ধরিয়া লইয়া ইহাব অভিস্রাবণ চাপ ( $0^{\circ}\text{C}$ ) ও হিমাংক অবনমন গণনা কর। সোনা'ব ঘনত্ব =  $19.4$  গ্রাম/সি.সি. এবং সল্ কণার গড় ব্যাসার্ধ  $= 1.6\text{mp}$ । [ $c = 5 \times 10^{-4}$  মোলা'ব ;  $\pi = 8.5 \text{ mm Hg}$  ;  $\Delta T \approx 10^{-3}\text{C}$ ]

# ষষ্ঠ বিভাগ

## পদার্থের গঠন

*“The cardinal sin of classical physics was the habit of regarding atoms and molecules as tiny billiard balls”*

—K. MENDELSSOHN (*Turning Points in Physics*).

*“The electron ceases altogether to have the properties of a thing as conceived by common sense; it is a region from which energy may radiate”*

.. .“Now owing chiefly to Heisenberg and Schrodinger the last vestiges of the old solid atom have melted away, matter has become as ghostly as anything in a spiritual seance”

—BERTRAND RUSSSELL (*Outlines of Philosophy*)

“বিশ্বনাচেব কেন্দ্রে যেমন ছন্দ জাগে ..”—রবীন্দ্রনাথ

## পঞ্চবিংশতি অধ্যায়

### পারমাণবিক তত্ত্ব ও পারমাণবিক গুণ

#### (i) ইলেকট্রন আবিষ্কারের পূর্বযুগ

ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্ব : গত শতাব্দীর প্রথম দশকে 1808 খ্রীষ্টাব্দে ইংরেজ বিজ্ঞানী জন ডাল্টন তাঁহার বিখ্যাত পারমাণবিক তত্ত্ব প্রস্তাব করেন। এই তত্ত্বের মূল ধারণা এই যে, যাবতীয় পদার্থই অগণিত অত্যক্ষুদ্র কণিকার সমন্বয়ে গঠিত এবং এই কণিকাগুলিকে কোন বাসায়নিক প্রক্রিয়াতেই আব অধিক বিভক্ত কর' সম্ভব নহে। এই ক্ষুদ্র কণিকাগুলিকে বলা হয় পবমাণু, এবং রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুকে পরস্পরের পার্শ্বে প্রতিস্থাপন করা।

তবের নিত্যতা সূত্র এবং বিভিন্ন বাসায়নিক সংযোগ সূত্র যথা স্থিরানুপাত, ব্যস্তানুপাত ও গুণানুপাত সূত্র, এবং অদ্যাবধি সংগৃহীত যাবতীয় রাসায়নিক তথ্যাদিই এই তত্ত্বের ভিত্তিতে যথেষ্ট সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব হইয়াছে।

পদার্থের পারমাণবিক গঠন সংক্রান্ত ধারণার ইতিহাস যথেষ্ট সুপ্রাচীন ; গ্রীক ও ভারতীয় অনেক দার্শনিকের লেখাতে ইহার পরিচয় পাওয়া যায়। বয়েল

(1661), নিউটন (1730)-প্রমুখ অনেক বিজ্ঞানীও পদার্থের পারমাণবিক প্রকৃতি অনুমান করিতে সক্ষম হন এবং হাগিঙ্গ (1789) নামক দুইজন আইরিশ বিজ্ঞানী এই ধারণার এত কাছাকাছি পৌছিয়াছিলেন যে তাঁহারা এইরূপ প্রস্তাব করিতেও সক্ষম হন যে রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে পারস্পরিক সংযোগ মাত্র ; কিন্তু তাঁহাদের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, সকল পদার্থের পারমাণবিক ওজনই পবম্পর সমান ।

**পারমাণবিক ওজন :** পারমাণবিক তত্ত্ব প্রকাশের অব্যবহিত পর রসায়ন-বিদগণ বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন ; তৎকালে হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনকে পারমাণবিক ওজনে একক হিসাবে ধরা হইত, কিন্তু পরবর্তীকালে বিভিন্ন বাস্তব কারণে অক্সিজেন পরমাণুকে ( $O=16$ ) প্রমাণ হিসাবে গণ্য করার বীতির প্রচলন ঘটে । তৎকালে যৌগের রাসায়নিক সংকেত জানিবার কোন উপায় না থাওয়া ফলে বিভিন্ন বিজ্ঞানী বিভিন্ন স্ৰাতি-পদ্ধতি অবলম্বন করেন এবং ইহাব ফলে অসঙ্গত বিভ্রান্তিকর পরিস্থিতির উদ্ভব ঘটে । অবশেষে ইতালীয় বিজ্ঞানী অ্যাভোগাড্রো তাঁহার বিখ্যাত প্রকল্পে অণু ও পরমাণুর পার্থক্য সুনির্দিষ্টভাবে ব্যাখ্যা করিয়া পব অবস্থার কথাঞ্চি উন্নতি ঘটে । কিন্তু তথাপি এইরূপ বিভ্রান্তিকর অবস্থা ইহার পবও যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত ছিল যতক্ষণ না 1858 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কানিৎজারো (Cannizzaro) সর্বপ্রথম দেখান কিভাবে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন সন্দেহাতীতভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব । অতঃপর সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত তাত্ত্বিক ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের তালিকা প্রণয়ন করা সম্ভব হয় ।

**পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের রাসায়নিক পদ্ধতি :** পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির মূল নীতি হইল নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের ভুল্যাংক ওজন নির্ণয় করা, অর্থাৎ কোন নির্দিষ্ট মৌলের যত ওজনভাগ অক্সিজেনের 8 ওজনভাগ বা অপর যে-কোন মৌলের ভুল্যাংক ওজনের সহিত সংযুক্ত হয় বা কোন যৌগ হইতে উহাদের প্রতিস্থাপিত করে । ভুল্যাংক ওজনেব সহিত পারমাণবিক ওজনের সম্পর্ক নিম্নরূপ :

**ভুল্যাংক ওজন, যোজ্যতা = পারমাণবিক ওজন**

অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন ভুল্যাংক ওজনের কোন পূর্ণ গুণিতক ।

সুতরাং, পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ দুইটি পর্যায় আছে, যথা (i) ভুল্যাংক ওজন নির্ধারণ এবং (ii)

যোজ্যতা নির্ধারণ। কোন মৌলের তুল্যাংক ওজন জানিতে হইলে ঐ মৌলঘটিত কোন সরল যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণ করাই যথেষ্ট; অজৈব রাসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে এ বিষয়ের বিশদ আলোচনা পাওয়া যাইবে। আনুমানিক পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা সম্ভব হইলে যোজ্যতা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে, কারণ তুল্যাংক ওজনকে যে পূর্ণসংখ্যা দ্বারা গুণ করিলে গুণফল এই আনুমানিক ওজনের সর্বাধিক নিকটবর্তী হয় তাহাই হইল যোজ্যতা। অতঃপর তুল্যাংক ওজনকে যোজ্যতা দ্বারা গুণ করিলে সঠিক পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। পারমাণবিক ওজনের সঠিক বা আনুমানিক মান নির্ধারণে নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ গত শতাব্দীতে অতি ব্যাপকভাবে প্রচলিত ছিল।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন-ভিত্তিক পদ্ধতি

(খ) ড্যালী ও পেভী সূত্র (1819)

(গ) মিশ্র-বলিশের সমাকৃতিতা সূত্র (1820)

(ঘ) পর্যায় সারণী (1869)

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পারমাণবিক ওজনের তুলনায় তুল্যাংক ওজন প্রবন্ধ অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ কাবণ ইহা পরীক্ষালব্ধ তথ্যাদির ভিত্তিতে সরাসরি গণনা করা হয় এবং ফলতঃ কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। অপরদিকে, পারমাণবিক ওজন পদার্থের মূলগত গঠন সম্পর্কিত একটি বিশেষ তত্ত্বের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং পারমাণবিক ওজনের যথার্থ্য ভবিষ্যতে কখনও অপ্রমাণিত হইলে (যদিও এইরূপ ঘটবার সম্ভাবনা কিছুমান নাই বলিলেও চলে) পারমাণবিক ওজনের তাৎপর্য থাকিবে না, কিং তুল্যাংক ওজনের গুরুত্বের কখনই কোনরূপ হেরফের ঘটা সম্ভব নহে।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন ভিত্তিক পদ্ধতিঃ এই পদ্ধতিতে কোন গ্যাসীয় মৌলের অথবা উহার কোন গ্যাসীয় যৌগের ঘনত্ব পরিমাপ করিয়া অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের (১৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে উহাৰ আণবিক ওজন নির্ণয় করা হয়। এইভাবে আণবিক ওজন জানিবার পর উহা হইতে মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা করা অত্যন্ত সহজ।

(খ) ড্যালী ও পেভী সূত্রঃ আনুমানিক পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে ড্যালী ও পেভী সূত্রটি (১১ পৃষ্ঠা) অত্যন্ত উপযোগী। এই সূত্র অনুযায়ী, অধিকাংশ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে

$$\text{আপেক্ষিক তাপ} \times \text{পারমাণবিক ওজন} = 6.4 \text{ (প্রায়)}$$

ইহা অত্যন্ত বিশ্বস্তরূপে, পারমাণবিক ওজনের মান 7 (লিথিয়াম) হইতে



(1661), নিউটন (1730)-প্রমুখ অনেক বিজ্ঞানীও পদার্থের পারমাণবিক প্রকৃতি অনুমান করিতে সক্ষম হন এবং হাগিঙ্গ (1789) নামক দুইজন আইরিশ বিজ্ঞানী এই ধারণার এত কাছাকাছি পৌঁছিয়াছিলেন যে তাঁহারা এইরূপ প্রস্তাব করিতেও সক্ষম হন যে রাসায়নিক সংযোগের প্রকৃত অর্থ বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে পারস্পরিক সংযোগ মাত্র ; কিন্তু তাঁহাদের ভ্রান্ত ধারণা ছিল যে, সকল পদার্থের পারমাণবিক ওজনই পরস্পর সমান।

**পারমাণবিক ওজন :** পারমাণবিক ও ও একাধের অব্যবহিত পর রসায়ন-বিদগণ বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে বিশেষভাবে সচেষ্ট হন ; তৎকালে হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনকে পারমাণবিক ওজনে একক হিসাবে ধরা হইত, কিন্তু পরবর্তীকালে বিভিন্ন বাস্তব কারণে অক্সিজেন পরমাণুকে ( $O=16$ ) প্রমাণ হিসাবে গণ্য করার বীতির প্রচলন ঘটে। তৎকালে যৌগের বাসায়নিক সংকেত জানিবার কোন উপায় না থাকায় ফলে বিভিন্ন বিজ্ঞানী বিভিন্ন রীতি-পদ্ধতি অবলম্বন করেন এবং ইহাৰ ফলে প্রাপ্ত বিভ্রান্তিকর পরিস্থিতির উদ্ভব ঘটে। অবশেষে ইতালীয় বিজ্ঞানী অ্যাভোগাড্রো তাঁহাব বিখ্যাত প্রকল্পে অণু ও পরমাণুর পার্থক্য সুনির্দিষ্টভাবে 'সংজ্ঞা' করায় পর অবস্থার কথঞ্চিৎ উন্নতি ঘটে। কিন্তু তথাপি এইরূপ বিভ্রান্তিকর অবস্থা ইহার পৰও যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত ছিল যতক্ষণ না 1858 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কানিৎজারো (Cannizzaro) সবপ্রথম দেখান কিভাবে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন সন্দেহাতীতভাবে নির্ধারণ করা সম্ভব। অতঃপর সম্পূর্ণ যুক্তিসঙ্গত তাত্ত্বিক ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের তালিকা প্রণয়ন করা সম্ভব হয়।

**পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের রাসায়নিক পদ্ধতি :** পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির মূল নীতি হইল নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণেব ভিত্তিতে বিভিন্ন মৌলের তুল্যাংক ওজন নির্ণয় করা, অর্থাৎ কোন নির্দিষ্ট মৌলের যত ওজনভাগ অক্সিজেনের 8 ওজনভাগ বা অপর যে-কোন মৌলের তুল্যাংক ওজনের সহিত সংযুক্ত হয় বা কোন যৌগ হইতে উহাদের প্রতিস্থাপিত করে। তুল্যাংক ওজনেব সহিত পারমাণবিক ওজনের সম্পর্ক নিম্নরূপ :

**তুল্যাংক ওজন × যৌগ্যতা = পারমাণবিক ওজন**

অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন তুল্যাংক ওজনের কোন পূর্ণ গুণিতক।

সুতরাং, পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতির প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ দুইটি পর্যায় আছে, যথা (i) তুল্যাংক ওজন নির্ধারণ এবং (ii)

যোজ্যতা নির্ধারণ। কোন মৌলের তুল্যাংক ওজন জানিতে হইলে ঐ মৌলটিতে কোন সরল যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণ করাই যথেষ্ট ; অজৈব রসায়নের যে-কোন পাঠ্যপুস্তকে এ বিষয়ের বিশদ আলোচনা পাওয়া যাইবে। আনুমানিক পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা সম্ভব হইলে যোজ্যতা সহজেই পাওয়া যাইতে পারে, কারণ তুল্যাংক ওজনকে যে পূর্ণসংখ্যা দ্বারা গুণ করিলে গুণফল এই আনুমানিক ওজনের সর্বাধিক নিকটবর্তী হয় তাহাই হইল যোজ্যতা। অতঃপর তুল্যাংক ওজনকে যোজ্যতা দ্বারা গুণ করিলে সঠিক পারমাণবিক ওজন পাওয়া যায়। পারমাণবিক ওজনের সঠিক বা আনুমানিক মান নির্ধারণে নিম্নলিখিত পদ্ধতিসমূহ গত শতাব্দীতে অতি ব্যাপকভাবে প্রচলিত ছিল।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন-ভিত্তিক পদ্ধতি

(খ) ড্যালোঁ ও পেতী সূত্র (1819)

(গ) মিশ্রণবিশ্লেষণ সমাকারিত্ব সূত্র (1820)

(ঘ) পর্যায় সারণী (1869)

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পারমাণবিক ওজনের তুলনায় তুল্যাংক ওজন প্রবক অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ কাবণ ইহা। পবাকালক তথ্যাদির ভিত্তিতে সরাসরি গণনা করা হয় এবং ফলতঃ কোন বিশেষ প্রকল্পের উপর নির্ভরশীল নহে। অপরপক্ষে, পারমাণবিক ওজন পদার্থের মূলগত গঠন সম্পর্কিত একটি বিশেষ তত্ত্বের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং, পারমাণবিক ওজনের যথার্থ্য ভবিষ্যতে কখনও অগ্রহণিত হইলে (যদিও এইরূপ ঘটবার সম্ভাবনা কিছুমান নাই বলিলেও চলে) পারমাণবিক ওজনের তাৎপর্য থাকিবে না, কিন্তু তুল্যাংক ওজনের গুরুত্বের কখনই কোনরূপ হেরফের ঘটা সম্ভব নহে।

(ক) অ্যাভোগাড্রোর আয়তন ভিত্তিক পদ্ধতিঃ এই পদ্ধতিতে কোন গ্যাসীয় মৌলের অথবা উহার কোন গ্যাসীয় যৌগের ঘনত্ব পরিমাপ করিয়া অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের (১৮ পৃষ্ঠা) সাহায্যে উহাৰ আণবিক ওজন নির্ণয় করা হয়। এইভাবে আণবিক ওজন জানিবার পর উহা হইতে মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা করা অত্যন্ত সহজ।

(খ) ড্যালোঁ ও পেতী সূত্রঃ আনুমানিক পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে ড্যালোঁ ও পেতী সূত্রটি (২১ পৃষ্ঠা) অত্যন্ত উপযোগী। এই সূত্র অনুযায়ী, অধিকাংশ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে

$$\text{আপেক্ষিক তাপ} \times \text{পারমাণবিক ওজন} = 6.4 \text{ (প্রায়)}$$

ইহা অত্যন্ত বিশ্বস্তর যে, পারমাণবিক ওজনের মান 7 (লিথিয়াম) হইতে

238 (ইউরেনিয়াম) পর্যন্ত সুবিস্তৃত হয়। সত্ত্বেও উহাদের নিজ-নিজ আপেক্ষিক তাপের সহিত পারমাণবিক ওজনের গুণফল সর্বদাই মোটামুটিভাবে প্রায় ৬-এর কাছাকাছি হয়। থাকে।

যে-কোন কঠিন মৌলের আপেক্ষিক তাপ পরিমাপ করিলে উপরোক্ত সম্পর্ক হইতে উহার আনুমানিক পারমাণবিক ওজন জানা যাইতে পারে। মৌলটির ভূলাংক ওজন পরীক্ষা দ্বারা সঠিকভাবে নির্ণয় করা হয় এবং উহাকে এমন কোন পূর্ণসংখ্যা (যোজ্যতা) দ্বারা গুণ করা হয় যা হাতে গুণফলটি দ্ব্যলৌ ও পেভী সূত্র দ্বারা নির্ধারিত আনুমানিক মানটির সর্বাধিক নিকটবর্তী হয়।

উদাহরণ 1 কোন একটি দাতব্য অক্সাইডে শতকরা 21.42 ভাগ অক্সিজেন আছে। দাতব্যের আপেক্ষিক তাপ 0.109। উহা পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

$$\text{ভূলাংক ওজন} \times \frac{\text{দাতব্য ওজন}}{\text{অক্সিজেন ওজন}} = 8 \times \frac{78.58}{21.42} = 8 \times 29.34$$

$$\text{দাতব্য ও পেভী সূত্র অনুযায়ী, আনুমানিক পারমাণবিক ওজন} = \frac{64}{\text{আপেক্ষিক তাপ}} = 58.77$$

$$\therefore \text{যোজ্যতা} = \frac{\text{আনুমানিক পারমাণবিক ওজন}}{\text{ভূলাংক ওজন}} = \frac{58.77}{29.34} = 2 \text{ (যেহেতু যোজ্যতা সর্বদাই}$$

একটি পূর্ণসংখ্যা।)

সঠিক পারমাণবিক ওজন ভূলাংক ওজন যোজ্যতা =  $29.34 \times 2 = 58.68$ । দ্ব্যলৌ পেভী সূত্রের দ্বারাও বিশদ আনুমানিক ওজন ৯২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য।

(গ) মিথস্কারিলিশের সমাকারিতা (Isomorphism) সূত্রঃ এই সূত্রটি পূর্বেই ৯৩ পৃষ্ঠায় বিশদভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। গত শতাব্দীতে পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের ঐতিহাসিক যুগে সঠিক পারমাণবিক ওজন নির্ণয়ে এই সূত্রটি অত্যন্ত উপযোগী বলিয়া পতিপন্ন হইয়াছিল। কেন যৌগের কোন একটি সংগঠক মৌলকে অপব কোন মৌল দ্বারা প্রতিস্থাপিত করিল যদি যৌগটির কেলসিত আকারের কোনকপ পরিবর্তন না ঘটে, তাহা হইলে সমাকারিতা সূত্রটি হইতে বুঝা যায় যে, প্রথম মৌলটির এক-একটি পরমাণু অপব মৌলটির এক-একটি পরমাণু দ্বারা প্রতিস্থাপিত হইয়াছে। সুতরাং, এই মৌল দুইটির পরস্পর প্রতিস্থাপনযোগ্য ওজন পরিমাণের অনুপাত উহাদের পারমাণবিক ওজনের অনুপাতের সমান। অতএব, উহাদের মধ্যে কোন একটি মৌলের পারমাণবিক ওজন জানা থাকিলে অপরটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

আলুমিনিয়াম অক্সাইড, ফেরিক অক্সাইড ও ক্রোমিক অক্সাইড পরস্পর সমাকার পদার্থ, কারণ এই তিনটিই কেলসিট আকার পরস্পরের অনুরূপ এবং উহাদের মিশ্র স্ফটিকের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়। সুতরাং, এই তিনটি মৌলের কোন একটির পারমাণবিক ওজন কোনভাবে জানা গেলে উহাদের অক্সাইড যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে অপর মৌল দুইটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

**বিশেষ দ্রষ্টব্য :** বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দুইটি মৌল A ও B পরস্পর সমাকার দুইটি যৌগ গঠন করিলে A ও B-এর শতকরা ওজনভাগস্বয়ের অনুপাত উহাদের পারমাণবিক ওজনের অনুপাতের সমান নহে; শোষণ অনুপাতটি প্রত্যেক A ও B-এর প্রতিস্থাপনযোগ্য ওজন পরিমাণস্বয়ের অনুপাতের সমান, অর্থাৎ একটি অণুতে A-এর ওজন : একটি অণুতে B-এর ওজন।

**উদাহরণ ২** পটাশিয়াম সেলেনেট-এর শতকরা 35.77 ভাগ সেলেনিয়াম আছে এবং উহা পটাশিয়াম সালফেটের সহিত সমাকার। সেলেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

পটাশিয়াম সেলেনেট যেহেতু পটাশিয়াম সালফেটের ( $K_2SO_4$ ) সহিত সমাকার, অতএব উক্ত আণবিক সংকেত হইল  $K_2SeO_4$ ।

পটাশিয়াম সেলেনেটের আণবিক ওজন  $2 \times K + Se + 4 \times O$

$$= 2 \times 39.095 + Se + 4 \times 16 = 142.19 + Se$$

সুতরাং, সেলেনিয়ামের শতকরা ওজন ভাগ  $\frac{Se}{142.19 + Se} \times 100 = 35.77$

$$\frac{Se}{142.19 + Se} \times 100 = 35.77, \text{ অর্থাৎ, } Se = \frac{35.77 \times 142.19}{100 - 35.77} = 79.16$$

অতঃপর, সেলেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন = 79.16

এই পদ্ধতিটি যেহেতু নিখুঁত রাসায়নিক বিশ্লেষণের উপর নির্ভরশীল, অতএব এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত পারমাণবিক ওজনের মান যথেষ্ট নির্ভুল এবং তুল্যাক ওজনের সহিত তুলনা দ্বারা উক্ত সমস্ত যাচাই করার কোন প্রয়োজন নাই। অতএব সন্দেহীয় যে, সমাকার যৌগ দুটির কোনটিরই আণবিক সংকেত জানা না থাকিলেও সমাকারিতা সূত্রের সাহায্যে পারমাণবিক ওজন অবশ্যই নির্ধারণ করা যাইতে পারে (এই অধ্যায়ের শেষভাগের ৫ নং উদাহরণটি দ্রষ্টব্য)।

(খ) **পর্যায়সারণী :** কোন কোন ক্ষেত্রে পর্যায়সারণী (সংক্ষিপ্ত আলোচনার জন্য ৫৪ নং পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) হইতে পারমাণবিক ওজনের একটি আনুমানিক আভাস পাওয়া যাইতে পারে। যথা, ইন্ডিয়ামের অক্সাইড যৌগের রাসায়নিক বিশ্লেষণের ভিত্তিতে মৌলটির তুল্যাক ওজন গণনা করা হইয়াছিল 37.9; সুতরাং উহার পারমাণবিক ওজন 37.9-এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইতে হইবে। মেণ্ডেলিভ সিদ্ধান্ত করিলেন যে ইন্ডিয়ামের তৎকালীন স্বীকৃত আনবিক

ওজন 75.8 ( $=37.9 \times 2$ ) ভুল। কারণ প্রথমতঃ তাহার পর্যায়সারণীতে এই আনবিক ভর ও যোজ্যতার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ কোন খালি জায়গা নাই; দ্বিতীয়তঃ মেন্ডেলিভ লক্ষ্য করেন যে পর্যায়সারণীর তৃতীয় গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলি সহিত এই মৌলটির যথেষ্ট রাসায়নিক সাদৃশ্য বর্তমান; অতএব উহাকে তৃতীয় গ্রুপের অন্তর্ভুক্ত করা উচিত, কিন্তু তৃতীয় গ্রুপে একমাত্র ক্যাড্মিয়াম (পারমাণবিক ওজন 112) ও টিনের (পারমাণবিক ওজন 118) মধ্যবর্তী স্থানটিই তৎকালে অনধিকৃত ছিল। সুতরাং, ইণ্ডিয়ামের পারমাণবিক ওজন এই দুইটি মানের মধ্যবর্তী হইতে হইবে। অতএব, সঠিক পারমাণবিক ওজন ধার্য কবিলেন  $37.9 \times 3 = 113.7$ । বেরলিয়ামের পারমাণবিক ওজনও এই একই ভাবে সংশোধিত করা হয়।

(ii) ইলেকট্রন আবিকারের পরবর্তী যুগঃ উপরেব আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে ইলেকট্রন আবিকারের পূর্ববর্তী যুগে বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক পদ্ধতির উপর অতিমাত্রায় নির্ভর করিতেন। কিন্তু বর্তমান শতাব্দীতে বহু বিভিন্ন ধরনের ভৌত পদ্ধতি উদ্ভাবিত হইয়াছে; যাহা রাসায়নিক পদ্ধতি অপেক্ষা নিতুল ও দ্রুত। তন্মধ্যে দুইটি গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতি নিয়ে আলোচনা করা হইল।

ভৌত পদ্ধতি দ্বারা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ। (ক) ভর স্পেকট্রো-গ্রাফ পদ্ধতিঃ পদার্থবিজ্ঞানীগণ ভর স্পেকট্রোগ্রাফ নামক এমন এক প্রকার যন্ত্র উদ্ভাবন করিয়াছেন যাহার সাহায্যে যে-কোন পদার্থের নমুনায় উপস্থিত বিভিন্ন পৰমাণুর ভর অতি নিতুল ভাবে নির্ণয় করা সম্ভব। এই যন্ত্রটির মোটামুটি একটি তুলনাক্ষা সর্বপ্রথম প্রস্তুত করেন বিজ্ঞানী টমসন (Thomson) এবং পরবর্তীকালে ইংরেজ বিজ্ঞানী অ্যাস্টন (Aston) ও আমেরিকান বিজ্ঞানী ডেম্পস্টার (Dempster) যন্ত্রটির প্রভূত উন্নতিসাধন করিয়া উহাকে অতি সূক্ষ্ম পরিমাপের উপযোগী করিয়া তোলেন। অধুনিক উন্নত ধরনের এই যন্ত্র এক লক্ষ ভাগে প্রায় এক ভাগ সূক্ষ্ম পরিমাপে সক্ষম এবং পরীক্ষণীয় পদার্থটির অতি স্বল্প পরিমাণ, ধরা যাক, মোটামুটিভাবে মাত্র এক মিলিগ্রাম পদার্থই যথেষ্ট। ইদানীংকালে কেন্দ্রীয় রসায়নের অভূতপূর্ব উন্নতির ফলে এবং বিজ্ঞানের বহু বিভিন্ন শাখায় 'অনুসরণকারী' হিসাবে আইসোটোপের ব্যবহার উত্তরবোত্তর বৃদ্ধি পাওয়ার ফলে এই পদ্ধতিটির প্রচলন বহু বিস্তৃত হইয়াছে। অজকাল জৈব রসায়নবিদগণ বিভিন্ন জৈব যৌগ ও উহাদের বিরোজনজাত পদার্থাদির ভরসংখ্যা নির্ধারণেও এই যন্ত্রটি প্রায়শই ব্যবহার করিয়া থাকেন।

এই পদ্ধতিটির মূল নীতি অতি সহজ। পরীক্ষণীয় পদার্থটিকে গৃহস্থানে

রাখিয়া উভার মধ্যে অতি শক্তিশালী ভিৎফ্ররণ ঘটাইলে অগণিত গ্যামীর বিন্যাসক আয়ন উৎপন্ন হইয়া ক্যাথোডের প্রতি চালিত হয় এবং ক্যাথোডটি ছিদ্রযুক্ত হইলে আয়নগুলি এই ছিদ্রের মধ্য দিয়া অপর পার্শ্বে নির্গত হয়। এই আয়নসমূহের গতিপথে এমনভাবে

বৈদ্যুতিক ও চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করা

হয় যাহাতে গতিবেগ-নিবন্ধকভাবে

যে-সকল আয়নের ভিৎআধান ও

ভরের অনুপাত ( $e/m$ ) পরস্পর অভিন্ন

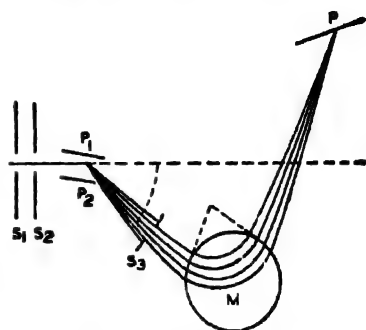
তাহারা পশ্চাতে বঙ্কিত একটি

ফটোগ্রাফির ফিল্মের (P) উপর একই

রেখায় প্রাসিয়া কেন্দ্রীভূত হয়

(111 নং চিত্র)। ফটোগ্রাফির

ফিল্মটি উপর এইভাবে যে কালো



চিত্র নং 111—ভর স্পেকট্রোগ্রাফ

দশটি উৎপন্ন হয় তাহার অবস্থান ও প্রায়শা লক্ষ্য করিয়া মূল নমুনাটিতে

বিভিন্ন পরমাণু বা পরমাণু-জোটের ভর ও আনুপাতিক পরিমাণ

সহজেই গণনা করা যায়। আজকাল ফটোগ্রাফির বদলে

অধিকাংশ ক্ষেত্রে বৈদ্যুতিক সনাক্তকরণ যন্ত্র ব্যবহার করা হয়

এবং তখন এই যন্ত্রটিকে ভর-বর্ণালী নিকপক (Mass Spectro-

meter) বলা হয়

Ar Kr এই পদ্ধতিটি এত সূক্ষ্ম পরিমাপে সক্ষম যে অক্সিজেনের  $O^{17}$

আইসোটোপটিকে (পারমাণবিক ভর 17.0045)  $OH^-$  আয়ন

ও ক্রিপটনের ভর- (17.008) হইতে, অথবা দুই একক আধানযুক্ত হিলিয়ামকে

এক একক আধানযুক্ত ভারী হাইড্রোজেন হইতে সনাক্ত করা

সম্ভব। 115 নং চিত্রে আর্গন ও ক্রিপটনের ভর-বর্ণালীর প্রকৃতি দেখানো হইয়াছে।

(খ) এক্স-রশ্মি পদ্ধতি : যে-কোন কেলাস যে ক্ষুদ্রতম এককের ত্রিমাত্রিক

বিন্যাসে গঠিত (৯৯ পৃষ্ঠা), এক্স-রশ্মি বিশ্লেষণ দ্বারা তাহার আয়তন নির্ধারণ করা

সম্ভব। কেলাসের এইরূপ ক্ষুদ্রতম এককে সাধারণতঃ একটি, দুইটি, চারটি ইত্যাদি

কোন স্বল্প সংখ্যক পরমাণু বা অণু থাকে। কোন মৌলের ঘনত্ব জানা থাকিলে

এই ক্ষুদ্রতম এককের ওজন গণনা করা যাইতে পারে এবং উহাকে এককটির পরমাণু

সংখ্যা দ্বারা ভাগ করিলে পরমাণুর প্রকৃত ওজন পাওয়া যায়। ইহা হইতে

$C^{12}=12$  স্কেলে মৌলটির পারমাণবিক ওজন সহজেই গণনা করা যাইতে পারে।

Fig 114—THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

	Group 0	Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group VIII
	A	B	A	B	A	B	A	B	A
<b>First Short Period</b>	He 2 4.003	H 1 1.0078 Li 3 6.940	Be 4 9.013	B 5 10.82	C 6 12.011	N 7 14.008	O 8 16.00	F 9 19.00	
<b>Second Short Period</b>	Ne 10 20.18	Na 11 22.991	Mg 12 24.32	Al 13 26.98	Si 14 28.09	P 15 31.00	S 16 32.066	Cl 17 35.457	
<b>First Long Period</b>	Ar 18 39.94	K 19 39.10 Ca 20 40.08	Sc 21 44.96	Ti 22 47.88	V 23 50.94	Cr 24 52.00	Mn 25 54.94	Fe 26 55.84	Co 27 58.94
<b>Second Long Period</b>	Kr 36 83.8	Rb 37 85.47 Sr 38 87.62	Y 39 88.91	Zr 40 91.22	Nb 41 92.91	Mo 42 95.94	Tc 43 98.91	Ru 44 101.1	Rh 45 102.91
<b>Third Long Period</b>	Xe 54 131.3	Cs 55 132.91	Ba 56 137.36	La, etc. (Rare earths) 57-71	Hf 72 178.6	Ta 73 180.95	W 74 183.92	Re 75 186.31	Os 76 190.2
<b>Last Incomplete Period</b>	Ra 86 222	Fr 87 223 ?	Ra 88 226.05	Ac 89 227	Th 90 232.05	Pa 91 231	U 92 238.07	At 85 210 ?	
									Transuranium elements: No (93), Pu (94), Am (95), Cm (96), Bk (97), Cf (98), En (99), Fm (100), Mv (101), No (102), Lw (103), ...

Bold figures after the symbols indicate atomic numbers and figures below atomic weights.

**পারমাণবিক গুণনের স্কেল :** প্রাথমিক যুগে রাসায়নিকগণ  $H=1$ , এবং পরবর্তীযুগে  $O=16$  এবং ভৌত বৈজ্ঞানিকগণ  $O^{16}=16$  স্কেল ব্যবহার করিতেন। 1961 সাল হইতে IUPAC প্রস্তাবিত Scale  $C^{12}=12$  সার্বজনীনভাবে গৃহীত হইয়াছে, এবং সর্বপ্রকার আণবিক ও পারমাণবিক, এবং কেবলীন সংক্রান্ত গুণন আজকাল এই স্কেলে প্রকাশিত হয়।

### পর্যায় সারণী (ইলেকট্রন আবিষ্কারের পূর্বে)

**পটভূমিকা :** ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্ব প্রকাশের স্বল্পকালের মধ্যেই বহু বিভিন্ন ধবণের রাসায়নিক তথ্যাদির এক সুবিশাল ভাণ্ডার গড়িয়া উঠে এবং অনেক রাসায়নিকবিজ্ঞানী-ই বিভিন্ন মৌল ও উহাদের যৌগের বিবিধ ধর্মের কোনকপ শ্রেণী-বদ্ধকরণের প্রয়োজনীয়তা অনুভব করেন। কিন্তু কোন্ ধর্মের ভিত্তিতে সর্বাধিক উপযোগী শ্রেণীবিভাগ পাওয়া যাইবে তাহা স্থির করাই ছিল মূল সমস্যা। 1865 খ্রীষ্টাব্দে সবপ্রথম বিজ্ঞানী নিউল্যান্ড পাবমাণবিক গুণনের ভিত্তিতে এইরূপ শ্রেণী-বিভাগের চেষ্টা করেন। ইহা নিউল্যান্ড অক্টব সূত্র (Newland's Law of Octaves) নামে পরিচিত : পর্যায়ক্রমিক অক্টব মৌলটির রাসায়নিক ধর্ম প্রথম মৌলটির অনুকপ। পাবমাণবিক গুণনের ভিত্তিতে শ্রেণীবদ্ধ করিতে নিউল্যান্ডের এই প্রচেষ্টাকে তৎকালীন বিজ্ঞানীরা নিতান্তই উপহাস করিয়াছিলেন ; এমন কি, কেহ কেহ তাহাকে অগ্রাহ্য করেন যে তিনি যেন বিভিন্ন মৌলের নামের বর্ণানুক্রম অনুযায়ী শ্রেণীবিভাগের চেষ্টা করিয়া দেখেন। ইহার বহু পূর্বেই বিজ্ঞানী ডোব্রাবেরাইনার (Dobereiner ; 1829) তিনটি মৌলের এমন কয়েকটি সমন্বয় লক্ষ্য করেন যাহাদের নিজেদের মধ্যে বিভিন্ন ধর্মের যথেষ্ট লক্ষণীয় সাদৃশ্য বর্তমান। জার্মান বিজ্ঞানী লোথার মেন্ডার (1868) লক্ষ্য করেন যে বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক আয়তন উহাদের পাবমাণবিক গুণনের সহিত পর্যায়ক্রমিকভাবে পরিবর্তিত হয়। কিন্তু পর্যায়সারণীর আকারে সর্বাধিক উপযোগী ধরণের শ্রেণীবিভাগ করেন রাশিয়ান বিজ্ঞানী মেণ্ডেলিভ (1869) : শুধু তাহাই নহে, তালিকাভে কোন কোন স্থান শূন্য ত্যাগ লক্ষ্য করিয়া তিনি তখনই অনাবিষ্কৃত কয়েকটি অজ্ঞাত মৌলের অস্তিত্ব ও ধর্মের পূর্বাভাস করিতেও সক্ষম হইয়াছিলেন। স্বল্পকালের মধ্যেই এই মৌলগুলি আবিষ্কৃত হয় এবং মেণ্ডেলিভের পর্যায়সারণী বিজ্ঞানীমহল কর্তৃক সার্বজনীনভাবে স্বীকৃত হয়।

**পর্যায়সূত্র ও পর্যায়সারণী (Periodic Law and the Periodic Table) :** 1869 খ্রীষ্টাব্দে মেণ্ডেলিভ তাহার বিখ্যাত পর্যায়সূত্র প্রকাশ করেন



এবং ইহাই পর্যায়সারণী নামে খ্যাত বিভিন্ন মৌলের আধুনিক শ্রেণীবিভাগের মূল ভিত্তি। পর্যায়সূত্রটি এইভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে : “যাবতীয় মৌল ও উহাদের যৌগের ভৌত ও রাসায়নিক বিবিধ ধর্ম উহাদের পারমাণবিক ওজনের পুনরাবৃত্তিযুক্ত নির্ভরক (Periodic function)” অথবা “মৌল-গুলিকে ক্রমবর্ধমান পারমাণবিক ওজন অনুযায়ী সাজাইলে উহাদের বিবিধ ধর্ম কোন সুনির্দিষ্ট ক্রমানুযায়ী পরিবর্তিত হয়, কিন্তু কোন নির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর অনুরূপ ধর্ম বারবার ফিরিয়া আসে।”

এই সূত্রের ভিত্তিতে মেন্ডেলিভ সর্বপ্রথম যে পর্যায়সারণী প্রস্তুত করেন তাহাতে তৎকালে অনাবিষ্কৃত কয়েকটি মৌলের জগ্য কয়েকটি শূণ্যস্থান ছিল ; পরবর্তীকালে অবশ্য এই মৌলগুলির ঘবিকাংশই আবিষ্কৃত হইয়াছে। মেন্ডেলিভের মূল পর্যায়-সারণীর ভিত্তিতে প্রস্তুত একটি আধুনিক সারণী ১১৬ নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। ইদানীংকালে অবশ্য নূতন ধবণের বহু বিভিন্ন প্রকার বিকাশ, যথা কৃত্রিমী আকারের বিকাশ, হেলিক্স বিকাশ, ইত্যাদি দ্বারা মেন্ডেলিভ সারণীটির উন্নতিবিধানের বহু প্রচেষ্টা করা হইয়াছে, কিন্তু তথাপি মেন্ডেলিভ সারণীটি আপন বৈশিষ্ট্যে আজও সমুজ্জ্বল এবং তাৎসরিক রসায়নের অগ্রগতিতে একটি অতি উল্লেখযোগ্য পদক্ষেপ। অতি সাম্প্রতিককালে অবশ্য পর্যায়সারণীর বিশেষ ধবণের একটি বিস্তৃত রূপ বিজ্ঞানীমহলে যথেষ্ট অদৃত হইয়াছে, ইহাতে শ্রেণী নামে অভিহিত ১৪-টি লম্ব পংক্তি আছে, এবং ইহা ২, ৬ ও ১০টি ইলেকট্রন দ্বারা যথাক্রমে  $s$ ,  $p$  ও  $d$  কক্ষকগুলির পূর্ণকরণ স্পষ্টভাবে প্রকাশ করে। এই ধবণের বিস্তৃত পর্যায়সারণী IV পৃষ্ঠায় দেখানো হইয়াছে।

**পর্যায় সারণীর বর্ণনা :** এই সারণীতে নব্বটি লম্ব পংক্তি ও কয়েকটি আনুভূমিক পংক্তি আছে ; লম্ব পংক্তিগুলিকে বলা হয় শ্রেণী (Group) এবং ইহাদের শূন্য হইতে আট পর্যন্ত চিহ্নিত করা হয়, এবং আনুভূমিক পংক্তিগুলিকে বলা হয় পর্যায় (Period)। প্রথম পর্যায়ের থাকে কেবলমাত্র হাইড্রোজেন এবং ইহা ব্যতীত অবশিষ্ট তালিকাটিকে পাঁচটি সম্পূর্ণ পর্যায় ও একটি অসম্পূর্ণ পর্যায়ের বিভক্ত করা হয় ; সম্পূর্ণ পর্যায়গুলির মৌলসংখ্যা যথাক্রমে ৪, ৮, ১৮, ১৮ ও ৩২।

$$\text{উদাহরণ : } ৪=২ \times ২^১ ; ১৮=২ \times ৩^২ ; ৩২=২ \times ৪^২$$

হাইড্রোজেনের সহিত কার্বাডু ও হ্যালোজেন উভয়ের ধর্মেরই কিছুটা সাদৃশ্য থাকার উহাকে এককভাবে প্রথম পর্যায়ের রাখা হয়, কোন কোন সময় কার্বাডুর সহিত প্রথম শ্রেণীতে, আবার কোন কোন সময় হ্যালোজেনের সহিত সপ্তম শ্রেণীতে। ইহার পর আসে দুইটি দ্বন্দ্ব পর্যায় ; প্রত্যেক পর্যায়ের আছে

আটটি মৌল যাতাদের স্বাভাবিকভাবেই শূন্য হইতে অষ্টম শ্রেণীতে অন্তর্ভুক্ত করা হয় ; প্রথম পর্যায়টি হিলিয়াম হইতে ফ্লোরিন পর্যন্ত এবং দ্বিতীয়টি নিয়ন হইতে ক্লোরিন পর্যন্ত বিস্তৃত। এই সংক্ষিপ্ত পর্যায় দুইটির পর আসে দুইটি দীর্ঘ পর্যায় ; এইরূপ প্রতিটি পর্যায়ের থাকে আঠারটি মৌল যাতাদের দুইটি শ্রেণীতে বিস্তৃত করা হয়। প্রথম দীর্ঘ পর্যায়টির প্রারম্ভে আছে আর্গন ও শেষে আছে, ব্রোমিন এবং দ্বিতীয় দীর্ঘ পর্যায়টি ক্রিপ্টন হইতে আয়োডিন পর্যন্ত বিস্তৃত। আঠারটি মৌলবিশিষ্ট এই দীর্ঘ পর্যায় দুইটির সহিত পূর্ববর্তী ত্রয় পর্যায় দুইটির পার্থক্য এই যে, প্রতিটি দীর্ঘ পর্যায়ের তিনটি মৌলবিশিষ্ট এমন এক একটি জোড়ের অন্তর্ভুক্ত লক্ষ্য করা গিয়াছে যাতাদের উপযুক্ত স্থানেব অভাবহেতু একত্রভাবে অষ্টম শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত করা হয় ; এই মৌলগুলিকে বলা হয় সন্ধি-মৌল (Transition elements), যথা Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, ইত্যাদি।

দীর্ঘ পর্যায় দুইটির পর আসে বত্রিশটি মৌলবিশিষ্ট একটি অতিদীর্ঘ পর্যায় ; ইহাব এক প্রান্তে আছে জেনন Xe। ও অপব প্রান্তে আছে হ্যালোজেন গোষ্ঠীব সম্বোধ সমগণ ৪৫ নং মৌল অ্যাক্টাইন। এই বত্রিশটি মৌলকে সাধারণতঃ দুইটি বা চারটি আনুভূমিক পমানে বিভক্ত করা হয়। এই অতিদীর্ঘ পর্যায়টিতেও তিনটি সন্ধিমৌলেব একটি জোড় ( অষ্টম শ্রেণী ) থাকে, এবং উপরন্তু থাকে ল্যাঙ্ঘানাম (57) হইতে লিউটিট্রাম (71) পর্যন্ত এমন পনেরোটি মৌল যাতাদের বাসায়নিক ধর্মাব অতি ঘনিষ্ঠ সাদৃশ্য হেতু একভাবে একই শ্রেণীতে ( তৃতীয় শ্রেণী ) রাখা হয় ; ইহাদের বলা হয় বিরল মৃত্তিকামৌল ( Rare earth elements ) বা ল্যাঙ্ঘানাইড। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, ‘বিরল মৃত্তিকা’ নামটি কোন বিচারেই বিশেষ অর্থবহ নহে, কারণ গোষ্ঠীগতভাবে এই ধাতুগুলি অনেক ধাতুর (যথা, কপার) তুলনায় অপেক্ষাকৃতভাবে অনেক বেশী পাওয়া যায়, এবং এককভাবে বিচার করিলেও লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, সেরিয়ামের (Ce) প্রাকৃতিক প্রাচুর্য অগাণু অনেক সাধারণ মৌল, যথা মারকারি বা টিনের অপেক্ষা অনেক বেশী।

বিশেষ জটিল্যঃ লক্ষণীয় যে, প্রত্যেকটি সম্পূর্ণ পর্যায় একটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস হইতে শুরু হয় এবং একটি হ্যালোজেন দ্বাবা শেষ হয়। যথা, He হইতে F (I), Ne হইতে Cl (II), A হইতে Br (III) Kr হইতে I (IV) এবং Xe হইতে At (V)।

অতিদীর্ঘ পর্যায়টির পর আসে ষষ্ঠ বা অন্তিম পর্যায় ; এই পর্যায়টি এখনও অসম্পূর্ণ এবং উহার প্রারম্ভে আছে নিষ্ক্রিয় গ্যাস রেডন ও অপব প্রান্তে আছে ষষ্ঠ শ্রেণীর অন্তর্গত ভারী মৌল ইউরেনিয়াম। সাম্প্রতিককালে কেন্দ্রীন-পদার্থবিজ্ঞানীরা ইউরেনিয়ামের পরবর্তী কয়েকটি মৌল পরীক্ষাগারে কৃত্রিমভাবে

সংশ্লিষ্ট করিতে সমর্থ হইয়াছেন ; ইহাদের বলা হয় ইউরেনিয়াম-উত্তর মৌল (Trans-Uranium Elements, ২৭শ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

প্রসঙ্গক্রমে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি (Gr. 0) সম্পূর্ণ নিষ্ক্রিয় নহে, কারণ অতি সাম্প্রতিককালে লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন কোন নিষ্ক্রিয় মৌল স্থায়ী রাসায়নিক যোগ গঠনে সক্ষম (৩২২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য ;  $XeF_4$  ইত্যাদি)।

পর্যায়সারণীর যে-কোন লম্ব শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত মৌলসমূহের ধর্ম পরস্পরের অনুরূপ। যথা, সকল নিষ্ক্রিয় গ্যাস শূন্য শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত, সকল ক্ষারধাতুর অবস্থান প্রথম শ্রেণীতে, ক্ষারীয় মৃত্তিকাগুলি দ্বিতীয় শ্রেণীতে, সকল হ্যালোজেন সপ্তম শ্রেণীতে, ইত্যাদি। অবশ্য কোন কোন ক্ষেত্রে ভিন্ন শ্রেণীর অন্তর্গত একাধিক মৌলের মধ্যেও কিছু কিছু ভৌত ও রাসায়নিক সাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায়।

### ইলেকট্রন আবিষ্কারের পরবর্তীকালে পর্যায়সারণী

পারমাণবিক গঠন ও পর্যায়সারণী : পর্যায়সারণীর দুইটি উল্লেখযোগ্য বৈশিষ্ট্য আছে—প্রথমতঃ, যে-কোন নির্দিষ্ট শ্রেণীর অন্তর্গত বিভিন্ন মৌলের ধর্ম কোন সুনির্দিষ্ট ক্রমানুযায়ী পরিবর্তিত হয় এবং দ্বিতীয়তঃ, কোন সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর মৌলের ধর্ম পর্যায়ান্তরিকভাবে প্রাথমিক মানে ফিরিয়া আসে। যে-কোন পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলির পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে এই ক্রমপরিবর্তনের কারণ সহজেই বুঝা যাইতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, প্রথম পর্যায়ের অন্তর্গত মৌলগুলির পারমাণবিক গঠন (124 নং চিত্র) আলোচনা করা যাক। লক্ষ্য করা যায় যে, প্রথম পর্যায়ের আটটি মৌলের মধ্যে যে-কোনটির তুলনায় পরবর্তী মৌলটির L-খোলক (L-shell) একটি ইলেকট্রন বেশী আছে। কোন পরমাণুর রাসায়নিক ধর্ম যেহেতু উচার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রন-সংখ্যার উপর নির্ভরশীল, অতএব সর্ববহিঃস্থ স্তরের ইলেকট্রনের বিস্তারের এইকপ সুনির্দিষ্ট ক্রমপরিবর্তনের ভিত্তিতে রাসায়নিক ধর্মের ক্রমপরিবর্তনের কারণ সহজেই বুঝা যায়।

সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর রাসায়নিক ধর্মের পুনরাবৃত্তি ও পারমাণবিক গঠনের বিচারে সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, কোন সুনির্দিষ্ট ব্যবধান অন্তর সর্ববহিঃস্থ (বোজ্যতা) ইলেকট্রনের অনুরূপ বিস্তার বারংবার ফিরিয়া আসে (সপ্তবিংশ অধ্যায়) এবং মৌলের ধর্মের পুনরাবৃত্তির ইহাই মূল কারণ। যে-কোন শ্রেণীর অন্তর্গত মৌলসমূহের পারমাণবিক গঠন লক্ষ্য করিলে ইহার সত্যতা স্পষ্টভাবে বুঝা যাইবে। পরপৃষ্ঠায় নিষ্ক্রিয় গ্যাস ও ক্ষারধাতুসমূহের ইলেকট্রনের বিস্তার প্রদত্ত হইল।

নিম্নোক্ত তালিকা হইতে দেখা যাইতেছে যে, প্রত্যেকটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস পরমাণুর সর্ববহিঃস্থ খোলক (Shell) বা উপ-খোলক (Sub-shell) ইলেকট্রন দ্বারা সম্পূর্ণ ;

মৌল	পারমাণবিক সংখ্যা, Z	বিভিন্ন খোলক (Shell)-এ ইলেকট্রনীয় বিস্তার							
নিষ্ক্রিয় গ্যাস :		K	L	M	N	O	P	Q	
He	2	2							
Ne	10	2	8						
Ar	18	2	8	8					
Kr	36	2	8	18	8				
Xe	54	2	8	18	18	8			
Rn	86	2	8	18	32	18	8		
ক্ষারধাতু :									
Li	3	2	1						
Na	11	2	8	1					
K	19	2	8	8	1				
Rb	37	2	8	18	8	1			
Cs	55	2	8	18	18	8	1		
Fr	87	2	8	18	32	18	8	1	

অনুরূপভাবে, সকল ক্ষার-ধাতুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস পরস্পর অনুরূপ, কারণ উহাদের প্রত্যেকের সর্ববহিঃস্থ স্তরে একটীমাএ ইলেকট্রন ( $s^1$ ) আছে ; এবং অনুরূপভাবে, যে-কোন হ্যালোজেনের সর্ববহিঃস্থ স্তর সাতট ইলেকট্রনবিশিষ্ট ( $s^2p^5$ )। যেহেতু যে-কোন মৌলের রাসায়নিক ধর্ম উহাব সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনের (অর্থাৎ, যোজ্যতা ইলেকট্রনের) উপর নির্ভরশীল, অতএব একই শ্রেণীর অন্তর্গত বিভিন্ন মৌলের রাসায়নিক ধর্মের পারস্পরিক সাদৃশ্যের কারণে যে একই প্রকার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনীয় বিস্তার — ইহা সহজেই বোধগম্য হয়। উপরন্তু পারমাণবিক গঠনের পরিপ্রেক্ষিতে সমস্ত মৌলদের অবস্থান কিম্বা বিরল যুতিকাবলীর ধর্মের প্রায় অভিন্নতা ব্যাখ্যা করা যেন হয় না ; ২৭শ অধ্যায় দ্রষ্টব্য।

**পারমাণবিক সংখ্যা ও পর্যায়সূত্র :** ইলেকট্রনের অবিকার ও পারমাণবিক গঠনসংক্রান্ত ধারণার ক্রমবিকাশের (৫৫২ ও ৭৭১ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) ফলে পর্যায়সূত্রটির একটি মূলগত সংশোধনের প্রয়োজন অনুভূত হয়। বিভিন্ন পরীক্ষার প্রমাণিত হইয়াছে যে, একই মৌলের বিভিন্ন পরমাণুর পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন হইতে পারে ; ইহাদের বলা হয় আইসোটোপ (সমুদায়িক অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। ইহা হইতে স্পষ্টতঃই বুঝা যায় যে, পারমাণবিক ওজনের ভিত্তিতে মৌলসমূহের শ্রেণীবদ্ধকরণের

যে-কোন প্রচেষ্টা সম্পূর্ণ অসম্ভব ও অর্থহীন। ইতিমধ্যেই আবিষ্কৃত হয় যে, যে-কোন পরমাণুর কেন্দ্রীনের ভিৎসিআধান পর্যায়সারণীতে উহার ক্রমিক সংখ্যা সমান; এই সংখ্যাকে বলা হয় পারমাণবিক সংখ্যা। সহজেই বুঝা যায় যে, পারমাণবিক ওজনের পবিবর্তে পারমাণবিক সংখ্যার ভিত্তিতে মৌলসমূহের শ্রেণি-বিভাগ অনেক বেশী যুক্তিসঙ্গত। সুতরাং পর্যায়সূত্রটিকে ( পৃঃ ৫৫৬ ) এই ভিত্তিতে সংশোধিত করিয়া নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যািতে পারে : মৌলসমূহের ভৌত ও রাসায়নিক ধর্ম উহাদের পারমাণবিক সংখ্যার পুনরাবৃত্তি নির্ভরক ( Periodic Function )। পর্যায়সারণীতে সাধাবণতঃ যে-সকল গুরুতর অসঙ্গতি (যথা, A ও K, Co ও Ni এবং Te ও I, এই তিন জোড়া মৌলের পারমাণবিক ওজনের পরিস্প্রেক্ষে পর্যায়সারণীতে উহাদের অবস্থানকে আপাতঃবৈষম্য) লক্ষিত হইয়া থাকে, তাহাদের অধিকাংশই মৌলসমূহের এই দৃষ্ট ভিত্তিতে বিন্যাসের ফলে দূরীভূত হয় ; অথবা, পারমাণবিক গঠনের পবিপ্রেক্ষে এইরূপ অসঙ্গতির কারণ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয়।

উদাহরণ 3. কোন মৌল A-র উদাত্ত ক্লোরাইড যৌগের বাষ্পঘনত্ব 113। মৌলটির তুল্যাত্মক ওজন 40.082। মৌলটির পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

ধরা যাক, A-র যোজ্যতা হইল  $x$ , সুতরাং ক্লোরাইড যৌগের আণবিক সংকেত হইবে  $ACl_x$ ।  
 $\therefore ACl_x$ -এর আণবিক ওজন A-র পারমাণবিক ওজন +  $x$  ( ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন ) ; অর্থাৎ,  $2x$  বাষ্পঘনত্ব A-র তুল্যাত্মক ওজন  $\times$  যোজ্যতা +  $x \times$  ( ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন ) ;

অর্থাৎ,  $2 \times 113 = (40.082 \times x) + (x \times 35.5)$  অর্থাৎ,  $x = 3$  ( নিকটতম পূর্ণসংখ্যা )

$\therefore$  A-র পারমাণবিক ওজন =  $3 \times 40.082 = 120.246$

উদাহরণ 4. সদৃশ-আবিষ্কৃত একটি মৌলের [ বেনজিনাম ] ক্লোরাইড যৌগের শব্দভা 27° 57' ভাগ ক্লোরিন আছে এবং পর্যায়সারণীতে উহার স্থান টায়টেন (184.0) ও অস্ট্রিমের (191.5) মধ্যবর্তী। মৌলটির পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

$$\begin{aligned} \text{তুল্যাত্মক ওজন} &= \frac{\text{বেনজিনামের ওজন}}{\text{ক্লোরিনের ওজন}} \times \text{ক্লোরিনের তুল্যাত্মক ওজন} \\ &= \frac{100 - 27.57}{27.57} \times 35.45 = 93.16 \end{aligned}$$

যেহেতু এই তুল্যাত্মক ওজনকে 2 দ্বারা গুণ করিলে গুণফল 184.0 ও 191.5-এর মধ্যবর্তী হয়, অতএব, পারমাণবিক ওজন =  $93.16 \times 2 = 186.32$ ।

উদাহরণ 5. একটি জটিল সিলিকোক্লোরাইড যৌগ অনুরূপ স্ট্যানিক্লোরাইড যৌগের সহিত সমাকার এবং উহাদের উভয়েবই আণবিক সংকেত অজ্ঞাত। প্রথম যৌগটিতে ক্লোরিন ও সিলিকনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 51.76 ও 12.75, এবং দ্বিতীয় যৌগটিতে টিন ও ক্লোরিনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 38.19 ও 36.67। সিলিকনের পারমাণবিক ওজন 28.06 হইলে টিনের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

সিলিকোক্লোরাইড যোগটিতে 51.76 গ্রাম ক্লোরিন 12.75 গ্রাম সিলিকনের সহিত সংযুক্ত হয় ;

∴ 1 গ্রাম ক্লোরিন 12.75/51.76 গ্রাম সিলিকনের সহিত সংযুক্ত হয়।

স্ট্যানিক্লোরাইড যোগে 36.67 গ্রাম ক্লোরিন 38.19 গ্রাম টিনের সহিত যুক্ত হয়,

∴ 1 গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত টিনের পরিমাণ = 38.19/36.67।

মুতবাঃ, যিংবারলিশ সূত্র অনুযায়ী,

$$\frac{1 \text{ গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত সিলিকনের ওজন}}{1 \text{ গ্রাম ক্লোরিনের সহিত সংযুক্ত টিনের ওজন}} = \frac{\text{সিলিকনের পারমাণবিক ওজন}}{\text{টিনের পারমাণবিক ওজন}}$$

$$\therefore \text{টিনের পারমাণবিক ওজন} = \frac{38.19 \times 51.76}{36.67 \times 12.75} = 28.06 = 118.6$$

উদাহরণ ৬ রিচার্ড (1914)-এর পরীক্ষায় নিম্নলিখিত তথ্যাদি পাওয়া যায় :— (ক) 100 গ্রাম লিথিয়াম পারক্লোরেটকে বিজারিত করিলে 39.845 গ্রাম লিথিয়াম ক্লোরাইড পাওয়া যায়, (খ) 1 গ্রাম লিথিয়াম ক্লোরাইডের ক্লোরিন উপাদানকে সিলভার ক্লোরাইড-রূপে সম্পূর্ণভাবে অধঃক্ষিপ্ত হইতে 2.5446 গ্রাম সিলভার প্রয়োজন, এবং (গ) 1 গ্রাম সিলভার হইতে 1.3287 গ্রাম সিলভার ক্লোরাইড পাওয়া যায়। উল্লিখিত সকল যোগের সংকেত ধরিয়া লইয়া লিথিয়াম, সিলভার ও ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন গণনা কর।

(ক) হইতে আমরা পাই,  $\text{LiClO}_4 : \text{LiCl} = 100 : 39.845$

$$\text{অর্থাৎ, } (\text{LiCl} + 4 \times 16) : \text{LiCl} = 100 : 39.845 ; \therefore \text{LiCl} = 42.393$$

গণন, (খ) হইতে আমরা পাই,  $\text{LiCl} : \text{Ag} = 1 : 2.5446$

$$\text{অর্থাৎ, } 42.393 : \text{Ag} = 1 : 2.5446 \therefore \text{Ag} = 107.871$$

(গ) হইতে আমরা পাই,  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 1 : 1.3287$

$$\text{অর্থাৎ, } 107.871 : (107.871 + \text{Cl}) = 1 : 1.3287 ; \therefore \text{Cl} = 35.454$$

$$\text{Li} = \text{LiCl} - \text{Cl} = 42.393 - 35.454 = 6.939$$

বিশেষভাবে লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ৬নং উদাহরণে যে পদ্ধতি অবলম্বন করা হইয়াছে তাহা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের মূল পদ্ধতিটিরই (অর্থাৎ, পারমাণবিক ওজন = তুল্যাংক ওজন  $\times$  যোজ্যতা) অপর একটি রূপ। কারণ, বিশ্লেষণপ্রাপ্ত যে-সকল তথ্যাদির উল্লেখ করা হইয়াছে তাহা পরোক্ষভাবে মোলটির তুল্যাংক ওজন নির্ণয়ের সমতুল্য, এবং যৌগগুলির রাসায়নিক সংকেত অনুমান করিয়া লওয়ার মধ্যে যোজ্যতা সম্পর্কিত জ্ঞান অবশ্যই অহুনিহিত আছে। বস্তুতঃপক্ষে, অস্তিম বিচারে পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের যে-কোন রাসায়নিক পদ্ধতিই প্রত্যক্ষভাবে বা পরোক্ষভাবে, যে-ভাবেই হউক এই দুইটি ধাপের মোট সমষ্টি।

### প্রশ্নমালা

1. পারমাণবিক ওজন নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর। ক্লোরিন, সায়রন, নাইট্রোজেন ও কার্বন—ইহাদের কোনটির ক্ষেত্রে কোন পদ্ধতিটি সর্বাধিক উপযোগী বলিয়া তোমার মনে হয়?

2. দুইটি ও পেটী সূত্র সম্পর্কে যাহা জান লিখ এবং পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে এই সূত্রটির উপযোগিতা আলোচনা কর।

3. মিশ্রার বিশ্লেষণের সমাকারিতা সূত্রটি লিখ এবং পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে ইহার গুরুত্ব ব্যাখ্যা কর। এই পদ্ধতি দ্বারা পারমাণবিক ওজন নির্ধারণে সমাকার যৌগগুলির রাসায়নিক সংকেত জানা কি অবশ্য প্রয়োজনীয়?

4. দুইটি মৌল A ও B পরস্পর সমাকার দুইটি যৌগ গঠন করে, যাহাতে A ও B-এর শতকরা ওজনভাগ যথাক্রমে  $x$  ও  $y$ । এই তথ্যের ভিত্তিতে কি এইরূপ বল। যাইতে পারে যে,  $x : y = A\text{-র পারমাণবিক ওজন} : B\text{-র পারমাণবিক ওজন}$ ?

5. ধরা যাক, তোমাকে জলের দুইটি নমুনা দেওয়া হইয়াছে—একটি ভারী জল ( $D_2O$ ) ও অপবটি সাধারণ জল। কোন পদ্ধতি দ্বারা সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণ করিবে যে ভারী জলের সংগঠক ভারী হাইড্রোজেন (D)-এব পারমাণবিক ওজন সাধারণ হাইড্রোজেন অপেক্ষা দুইগুণ অধিক?

6. ধরা যাক, কোন ক'ল্লনিক গ্রহে রোরিনে বেবলমাত্র একটি আইসোটোপ আছে, যথা  $Cl^{35}$ । সিলভারের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ (অর্থাৎ, সিলভার : সিলভার ক্লোরাইড অনুপাত নির্ণয়) সংক্রান্ত ষ্ট্যাসের বিখ্যাত (Stas) পরীক্ষাটি যদি এই গ্রহ হইতে রাসায়নিক দ্রব্যাদি আমদানি করিয়া করা হইত তাহা হইলে কি সিলভারের পারমাণবিক ওজনের একই মান পাওয়া যাইত?

7. পূর্বোক্ত প্রশ্নে উল্লিখিত গ্রহটির অধিবাসীদের দ্বারা ব্যবহৃত পারমাণবিক ওজনের তালিকার (আমাদের স্কুল অনুযায়ী প্রকাশিত) সহিত আমাদের তালিকার কোনকপ পার্থক্য ঘটিবে কি?

8. ধরা যাক, কোন আকস্মিক দৈববিপাকে  $O^{16}$  বাতীত অজ্ঞাত সকল প্রকার অক্সিজেন পরমাণু (মুক্ত ও সংযুক্ত অবস্থায়) ধ্বংসপ্রাপ্ত হইল। এই দুর্ঘটনার পরেও যাহা বা বাঁচিয়া থাকিবেন তাহাদের পক্ষে পারমাণবিক ওজনের যে তালিকা ব্যবহারে আমরা অভ্যস্ত ( $O=16$  স্কেলে), সেই একই তালিকা ব্যবহার করা সম্ভব হইবে কি?

9. কোন বৈজ্ঞানিক রসায়নবিজ্ঞানী জানেন না যে, তিনি যে তুল্যদণ্ড ব্যবহার করিতেছেন তাহা ত্রুটিপূর্ণ এবং উহাতে সর্বদাই শতকরা দুই ভাগ অধিক মান পাওয়া যায়। ধরা যাক, তিনি সিলভারের পারমাণবিক ওজন নির্ধারণ (অর্থাৎ, সিলভার : সিলভারক্লোরাইড) সংক্রান্ত পরীক্ষা করিতেছেন। তাহাচ নির্ণীত মানটি শতকরা কত ভাগ ত্রুটিপূর্ণ হইবে আলোচনা কর।

10. আররন অক্সাইডে শতকরা 69.956 ভাগ আররন (আপেক্ষিক তাপ 0.115) আছে। আররনের পারমাণবিক ওজন গণনা কর। [55.88]

11. কোন ধাতুর ব্রোমাইড লবণের বাষ্পঘনত্ব 268 ( $H_2=1$ ) এবং উহাতে ব্রোমিনের শতকরা ভাগ 89.85। ধাতুটির আপেক্ষিক তাপ 0.2251। ধাতুটির পারমাণবিক ওজন ও ব্রোমাইড লবণটির আণবিক সংকেত নির্ণয় কর ( $Br=80$ )। [27.1 ;  $M_2Br_6$ ]

12 1.9171 গ্রাম হ্যাফ্‌নিয়াম ব্রোমাইডের ব্রোমিন উপাদান 2.9298 গ্রাম সিলভার ব্রোমাইডের সমতুল্য। সিলভার ও ব্রোমিনের পারমাণবিক ওজন যথাক্রমে 107.88 ও 79.916। হ্যাফ্‌নিয়ামের আপেক্ষিক তাপ প্রায় 0.037। হ্যাফ্‌নিয়ামের পারমাণবিক ওজন ও ব্রোমাইড লবণটির সংকেত নির্ণয় কর।

[171.6 ; Hf Br<sub>3</sub>]

[আভাস :—Hf-এর ওজন : AgBr-এর ওজন = Hf-এর তুলাংক ওজন : AgBr-এর তুলাংক ওজন।]

13. একটি ধাতু তিনটি উদ্রাব্য ক্লোরাইড লবণ গঠন করে যাহাতে ক্লোরিনের শতকরা ভাগ যথাক্রমে 23.6, 38.2 ও 48.3। এই ক্লোরাইড লবণগুলির বাষ্পঘনত্ব ( $H_2=1$ ) যথাক্রমে 74.6, 92.9 ও 110.6। ধাতুটির সঠিক পারমাণবিক ওজন ও ক্লোরাইডগুলির সংকেত নির্ণয় কর। [114.8 ; MCl, MCl<sub>2</sub>, MCl<sub>3</sub>]

14. কোন মোলের ফ্লুয়ে-বাইড যৌগে ফ্লুয়োরিনের শতকরা ভাগ 59.067 এবং একই তাপমাত্রায় ও চাপে লবণটির বাষ্প বায়ু অপেক্ষা 6.7 গুণ অধিক ভারী। মৌলটির তুলাংক ওজন, পারমাণবিক ওজন ও যোজ্যতা গণনা কর (প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় বায়ুর ঘনত্ব 0.00129 ; ফ্লুয়োরিনের পারমাণবিক ওজন (19)।

[13.17 ; 79.02 ; 6]

15. একটি ধাতু হাইড্রো ক্লোরাইড লবণ গঠন করে যাহাতে ধাতুটির শতকরা ভাগ যথাক্রমে 46.37 ও 50.91। ধাতুটির পারমাণবিক ওজনের সর্বনিম্ন কোন মান সম্ভব ? [184.2]

16 টাংস্টেন টাইঅক্সাইডে টাংস্টেনের শতকরা ভাগ 79.317 এবং WCl<sub>6</sub> . WO<sub>3</sub>=100 : 58.487। টাংস্টেন ও ক্লোরিনের পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর। [183.99 ; 35.46]

17 পটাশিয়াম পাররেনেট পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের (KMnO<sub>4</sub>) সহিত সমাকার এবং উহাতে শতকরা 64.37 ভাগ রেনিয়াম আছে। রেনিয়ামের পারমাণবিক ওজন গণনা কর (K=39)। [186.3]

18. ফেরিক অ্যালাম ও সাধারণ অ্যালাম পরস্পর সমাকার। প্রথমটিতে শতকরা 11.09 ভাগ আয়রন ও 25.45 ভাগ সালফার ডাইঅক্সাইড (SO<sub>3</sub>) আছে এবং দ্বিতীয়টিতে অ্যালুমিনিয়াম ও সালফার ডাইঅক্সাইডের (SO<sub>3</sub>) শতকরা ভাগ যথাক্রমে 5.68 ও 27.01। আয়রণের পারমাণবিক ওজন 55.84। অ্যালামের সংকেত অনুমান না করিয়া অ্যালুমিনিয়ামের পারমাণবিক ওজন নির্ণয় কর।

[26.95]

19. কোন একটি মৌল (x)-এর ক্লোরাইড যৌগে শতকরা 29.34 ওজনভাগ ক্লোরিন আছে এবং উহা পটাশিয়াম ক্লোরাইডের সহিত সমাকার। x-এর পারমাণবিক ওজন গণনা কর এবং গণনাপদ্ধতির ভিত্তিক নীতিটি সবিস্তাবে ব্যাখ্যা কর। পারমাণবিক ওজনের এই মান সমর্থনের জন্য আর কোন পরীক্ষা কর। প্রয়োজন ? [85.5]



## ষষ্ঠবিংশ অধ্যায়

### পরমাণু সংগঠক মূল-কণিকা : তেজস্ক্রিয়তা (Elementary Particles : Radioactivity)

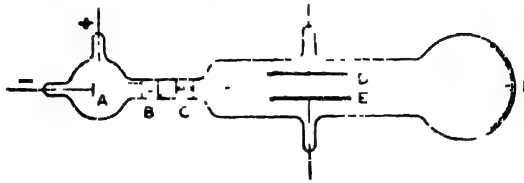
**সূচনা (Introduction) :** ডাল্টনের পারমাণবিক তত্ত্বে পরমাণুকে ক্ষুদ্র অবিভাজ্য কণিকারূপে কল্পনা করা হইয়াছিল। এই ধারণাটি রাসায়নিক সংযোগসূত্রাদি ও বহু বিভিন্ন রাসায়নিক তথ্যাদিকে সুষ্ঠুভাবে ব্যাখ্যা করিতে সমর্থ হইলেও ইহাকেই পারমাণবিক গঠন সংক্রান্ত সমস্যার চূড়ান্ত সমাধান বলিয়া গণ্য করা যায় না। কোন সুনির্দিষ্ট প্রমাণের অভাবে রাসায়নবিদগণকে দীর্ঘকাল এই তত্ত্ব লইয়াই সন্তুষ্ট থাকিতে হইয়াছিল, কিন্তু বিজ্ঞানের ক্রমবিকাশের পথে এমন কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি ক্রমশঃ আবিষ্কৃত হইতে থাকে যাহা পরমাণুর কোন সুশৃঙ্খল আভ্যন্তরীণ গঠনের সুনিশ্চিত ইঙ্গিত বহনকারী।

১৮৮৯ খ্রীষ্টাব্দের জে. জে. থমসন কর্তৃক পরমাণুর সংগঠক কণিকা ইলেকট্রনের চমকপ্রদ আবিষ্কারের পর এক নূতন অধ্যায়ের সূচনা ঘটে এবং একের পর এক বহু নূতন গুরুত্বপূর্ণ তথ্যাদি আবিষ্কৃত হইতে থাকে ; যথা (ক) স্বল্পচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্য দিয়া তড়িৎস্রোতের ফলাফল, (খ) তেজস্ক্রিয়তা, (গ) বর্ণালী বিশ্লেষণ, (ঘ) পরমাণুর বিভাজন, ইত্যাদি। নিম্নে এই সম্পর্কিত কয়েকটি বিষয় সংক্ষেপে আলোচিত হইল।

**স্বল্পচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্য দিয়া তড়িৎপ্রবাহের ফলাফল :**  
(The Passage of Electricity through Rarefied Gases) : অতি স্বল্পচাপে (0.01 হইতে 0.001 মি. মি.) কোন গ্যাসের মধ্যে উচ্চ বিভবপ্রভেদ সৃষ্টি করা হইলে যে তড়িৎস্রোত ঘটে তাহার কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায়। উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ক্যাথোড হইতে উঠা বৃন্তালের সহিত সমকোণে এক প্রকার রশ্মি নির্গত হয় যাহা ক্যাথোড রশ্মি নামে পরিচিত। এই রশ্মি ক্যাথোড হইতে নির্গত হইয়া সরলরৈখিক পথে অগ্রসর হয় এবং উহা কাচপাত্রের যে বিন্দুতে আপতিত হয় সেখানে তীব্র প্রতিপ্রভা সৃষ্টি করে। ১১৭ নং চিত্রের অনুরূপ যন্ত্রসজ্জা ব্যবহার করিলে ক্যাথোড রশ্মিটি B ও C ছিদ্রদ্বয়ের মধ্য দিয়া বহির্গত হইয়া F বিন্দুতে প্রতিপ্রভা আলোকবিন্দু সৃষ্টি করে। ক্যাথোড রশ্মির গতিপথে ঘূর্ণনযোগ্য কোন চক্র রাখিলে লক্ষ্য করা যায় যে, উহা নিজ অক্ষের চতুর্দিকে আবর্তিত হয় ; ইহা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, ক্যাথোড

রশ্মি অবশ্যই পদার্থ-কণিকার সমন্বয়ে গঠিত। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, এই কণিকাগুলি ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত; ইহাদের নামকরণ করা হয় ইলেকট্রন। সুতরাং, ক্যাথোড রশ্মি অতিউচ্চ গতিবেগবিশিষ্ট অসংখ্য ইলেকট্রনের দ্বারা-প্রবাহ মাত্র।

ইলেকট্রনের  $e/m$ -এর মান নির্ণয় (Determination of  $e/m$  of Electrons) : উপবোক্ত যন্ত্রের সাহায্যে ইলেকট্রনের তড়িৎআধান ( $e$ ) ও ভরের ( $m$ )



চিত্র 117 -দ্রব্যচাপবিশিষ্ট গ্যাসের মধ্যে দিয়া তড়িৎ-প্রবাহ।

অনুপাত নির্ণয় করা যাইতে পারে। কাগজের সমতলের সহিত সমবোণে যদি  $H$  প্রাবল্যবিশিষ্ট একটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয়, তাহা হইলে রশ্মিটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্রের সহিত সমবোণে বিচ্যুত হইবে, কারণ ক্যাথোড রশ্মি প্রকৃত-পক্ষে ঋণাত্মক ইলেকট্রনের সমন্বয় বলিয়া উহার ধর্ম মূলতঃ তড়িৎপ্রবাহের অনুরূপ। গতিপথের বক্রতা-বাসাধ্য ও ইলেকট্রনের গতিবেগ যথাক্রমে  $r$  ও  $v$  হইলে এইক্ষেত্রে নিম্নলিখিত সমীকরণটি প্রযোজ্য হইবে :

$$H e v = m v^2 / r \quad (26.1)$$

এখন,  $D$  ও  $E$  প'ত্তরদ্বয়ের মধ্যে যদি  $X$  প্রাবল্যবিশিষ্ট এমন একটি বৈশ্বাতিক ক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয় যাহা চৌম্বকীয় বিচ্যুতিকে প্রতিবোধ করিয়া ক্যাথোড রশ্মিটিকে পুনর্বায় সবলতৈরিক পথে ফিরাইয়া আনে, তাহা হইলে আমরা পাই :

$$H.e.v = X.e \quad ; \quad \text{অর্থাৎ, } v = X/H \quad \dots \quad (26.2)$$

এই সমীকরণ হইতে  $v$ -এর মান নির্ণয় করিয়া উহাকে 26.1 নং সমীকরণে বসাইলে  $e/m$  অনুপাতটির মান সহজেই জানা যাইতে পারে, কারণ সমীকরণটির অন্যান্য পদগুলির মান পরীক্ষা দ্বারা পরিমাপযোগ্য।

বাস্তব পরীক্ষা দ্বারা  $e/m$ -এর মান পাওয়া যায়  $1.769 \times 10^{18}$  কুলম্ব/গ্রাম এবং বিশেষভাবে লক্ষণীয় বিষয় এই যে, তড়িৎক্ষরণ নলে যে গ্যাসই ব্যবহার করা হউক না কেন, সর্বদাই  $e/m$ -এর এই একই মান পাওয়া যায়। সুতরাং ইহার দ্বারা বুঝা যায় যে, ইলেকট্রন সকল পদার্থের সাধারণ সার্বজনীন সংগঠক-উপাদান।

**ইলেকট্রনের তড়িৎআধান নির্ণয় (Determination of Charge of an Electron) :** ইলেকট্রনের উপর বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবকে যদি অভিকর্ষজ ক্ষেত্রের দ্বারা এমন কোন ক্ষেত্রের প্রভাব দ্বারা প্রতিহত করা হয় বাহার উপর তড়িৎ আধানের কোনরূপ প্রভাব নাই, তাহা হইলে ইলেকট্রনের তড়িৎআধান পরিমাপ করা যাইতে পারে। 1911 খ্রীষ্টাব্দে আমেরিকান বিজ্ঞানী মিলিকান (Millikan) সবপ্রথম এইরূপ ব্যবস্থা উদ্ভাবন করিতে সক্ষম হন; তিনি তৈলবিন্দুতে ইলেকট্রন শোষণ করিয়া উহাদের অভিকর্ষজ-বলকে কোন বৈদ্যুতিক ক্ষেত্র দ্বারা প্রতিহত করেন (Fig 118)।

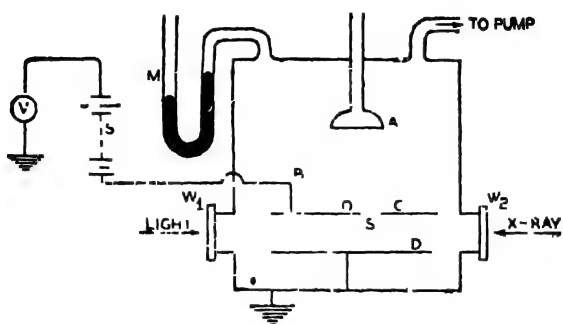


Fig 118— মিলিকানের তৈলবিন্দু পরীক্ষা

মিলিকানের ব্যবহৃত যন্ত্রের প্রধান বৈশিষ্ট্যগুলি 118 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। অ্যাটমাইজার যন্ত্রের (A) সাহায্যে অতিসূক্ষ্ম তৈলবিন্দু উৎপন্ন করিয়া উহাদের একটি ছিদ্রে (O) মধা দিয়া পাত-আকৃতির দুইটি তড়িৎদ্বারের (C ও D) মধ্যবর্তী স্থানে (S) প্রবেশ করানো হয়। বাহির হইতে S চিহ্নিত স্থানে এক্স-রশ্মি প্রবেশ করাইয়া আয়ন উৎপন্ন করা হয় এবং উহার তৈলবিন্দুতে শোষিত হয়। অভিকর্ষজ বলের প্রভাবে তৈলবিন্দুটির নিম্নমুখী গতিবেগ এবং C ও D পাত দুইটির মধ্যে সৃষ্ট কোন সুনির্দিষ্ট বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রের প্রভাবে উহার ঊর্ধ্বমুখী গতিবেগ পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করিলে তৈলবিন্দুটির তড়িৎআধানের মান সহজেই গণনা করা যাইতে পারে (ভৌত বিজ্ঞানের পুস্তক দ্রষ্টব্য)। মিলিকান লক্ষ্য করেন যে, বিভিন্ন তৈলবিন্দুর তড়িৎআধান বিভিন্ন, কিন্তু উহা সর্বদাই ইলেকট্রনের তড়িৎআধান  $e$ -এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইয়া থাকে। ইলেকট্রনের তড়িৎআধানের সাম্প্রতিকতম মান  $1.602 \times 10^{-19}$  কুলম্ব। ইহা বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য যে, ইলেকট্রনের তড়িৎআধানের এই মান যে-কোন একযোজী আয়নের (যথা,  $\text{Na}^+$  আয়ন,  $\text{H}^+$  আয়ন, ইত্যাদি) তড়িৎ আধানের সমান। ইহার সরাসরি প্রমাণ হইল এই যে,  $e$ -এর এই মান-কে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (N) দ্বারা গুণ করিলে সেই গুণফল

এক ফ্যারাডের সমান হয় (সমী: 16.7, পৃ: ৩৫২)। অদ্যাবধি যেহেতু এই মান অপেক্ষা কম তড়িৎআধান কখনই কোন ক্ষেত্রেই পাওয়া যায় নাই, সেইহেতু এই পরিমাণ তড়িৎকে বলা হয় একক আধান,  $e$  অথবা  $e$ ।

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ কুলম্ব} \quad \dots \quad (26.3)$$

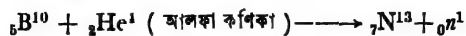
$Ne = 1'$  (এক ফ্যারাডে বিদ্যুৎ-আধান)।

**ইলেকট্রনের ভর :** ইলেকট্রনের  $e/m$  ও  $e$ -এর উল্লিখিত মান হইতে উহার ভর  $m$ -এর মান পাওয়া যায়  $9.10 \times 10^{-28}$  গ্রাম; ইহা হাইড্রোজেন পরমাণুর ওজনের মোটামুটিভাবে 1800 ভাগের এক ভাগ। এখন, পূর্ববর্তী অনুচ্ছেদে উল্লেখ করা হইয়াছে যে, ইলেকট্রনের ঋণাত্মক তড়িৎআধান হাইড্রোজেন আয়নের ধনাত্মক তড়িৎআধানের সমান। সুতরাং, ইলেকট্রন হাইড্রোজেন পরমাণু অপেক্ষা মোটামুটি প্রায় 1800 গুণ হালকা, কিন্তু উহার তড়িৎআধান হাইড্রোজেন আয়নের তড়িৎআধানের সমান।

**প্রোটন (Proton) :** ইলেকট্রন সকল পদার্থের সার্বজনীন সংগঠক কণিকা। কিন্তু যে-কোন পদার্থই সামগ্রিক বিচারে যেহেতু তড়িৎ-প্রশম অতএব সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, পরমাণুর অভ্যন্তরে ঋণাত্মক ইলেকট্রন ছাড়াও অপব কোনরূপ ধনাত্মক কণিকা অবশ্যই উপস্থিত থাকিতে হইবে। বিভিন্ন পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে, এইরূপ কণিকা ধনাত্মক তড়িৎভারিত হাইড্রোজেন পরমাণুর সহিত অভিন্ন, কারণ ইহা অপেক্ষা অধিক তাক্সা কোন স্থায়ী ধনাত্মক পদার্থ-কণিকার সাক্ষ্য অদ্যাবধি পাওয়া যায় নাই; এইরূপ কণিকার নামকরণ করা হইয়াছে প্রোটন। 1914 খ্রীস্টাব্দে কেন্দ্রীয় বিভাজন ঘটিত বিভিন্ন পরীক্ষায় রাদারফোর্ড লক্ষ্য করেন যে, অপেক্ষাকৃত তাক্সা ধরণের কোন কোন মৌলকে  $\alpha$ -কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে উহা হইতে প্রোটন বিমুক্ত হয়; এই পরীক্ষা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে, প্রোটন যে-কোন পদার্থের সার্বজনীন সংগঠক কণিকা। সুতরাং, প্রোটনের ভর হাইড্রোজেন পরমাণুর ভরের প্রায় সমান, কিন্তু উহার ধনাত্মক তড়িৎআধান ইলেকট্রনের ঋণাত্মক তড়িৎআধানের সমান।

**নিউট্রন (Neutron) :** 1930 খ্রীস্টাব্দে আবিষ্কৃত হয় যে, বেরলিয়াম, বোরন ও লিথিয়ামকে  $\alpha$ -কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে এমন এক ধরণের রশ্মি নির্গত হয় যাহা উচ্চ ভেদনশক্তি (Penetrating power) সম্পন্ন। রেডিয়ামের যুগ্ম আবিষ্কারী ম্যাডাম কুরীর কন্যা ইরেনে কুরী ও তাহার স্বামী এফ্ কুরীজোলিও (Irene and Frederic Curie-Joliot, 1931), চ্যাডউইক (Chadwick, 1932) ও অন্যান্য অনেক বিজ্ঞানী এই রশ্মির বিভিন্ন ধর্ম সম্পর্কে বহু পরীক্ষানিরীক্ষা

করেন এবং তাঁহারা লক্ষ্য করেন যে, এই রশ্মির সংগঠক কণিকাগুলির কোন ভড়িৎআধান নাই এবং উহাদের ভর হাইড্রোজেন পরমাণুর ভরের সমান। এই ধরণের কণিকার নামকরণ করা হয় নিউট্রন। উপরোক্ত পরীক্ষাটিতে নিউট্রনের উৎপত্তির উৎস হইল নিম্নলিখিত ধরণের কেন্দ্রীয়-ঘটিত বিক্রিয়া,



নিউট্রন আবিষ্কারের পূর্বে সাধারণতঃ মনে করা হইত যে, পরমাণুর কেন্দ্রীয় ইলেকট্রন ও প্রোটনের সমবাল্যে গঠিত, কিন্তু বহু বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষা হইতে তৎকালেই ক্রমশঃ সুস্পষ্ট আভাস পাওয়া যায় যে, এই ধারণা স্বার্থ নহে, এবং নিউট্রন আবিষ্কারের পর এই ধারণা বাতিল করিয়া নূতন ধারণার উৎপত্তি ঘটে যে পরমাণুর কেন্দ্রীয় প্রোটন ও নিউট্রন এই দুই প্রকার কণিকার সমবাল্যে গঠিত। নিউট্রনের ভড়িৎআধান যেহেতু শূন্য, সেই কারণে ইহাকে অনেক সময় শূন্য পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট কোন মৌল বলিয়া গণ্য করা হয়। নিউট্রন উৎপাদনের প্রধান উৎস হইল পারমাণবিক চুল্লী, এবং বহু বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষায় ইচ্ছা ব্যবহার অতি ব্যাপক।

পদার্থের সংগঠক কণিকা ( Constituents of Matter ) : এ পর্যন্ত কেবলমাত্র তিনটি মূল কণিকা, যথা ইলেকট্রন, প্রোটন ও নিউট্রন সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে। কিন্তু ইহা ব্যতীত আবশ্য প্রায় দুই শতাধিক বহু বিভিন্ন মূল কণিকা, যথা পজিট্রন, অ্যান্টিপ্রোটন, অ্যান্টিনিউট্রন, নিউট্রনো ইত্যাদি আবিষ্কৃত হইয়াছে এবং কেন্দ্রীয় বৈজ্ঞানিকদের বিশ্বাস, সংশয় ও সমস্যা বৃদ্ধি করিয়া প্রতি-বৎসরই নূতন নূতন মূলকণিকা পরীক্ষাগতভাবে আবিষ্কৃত হইতেছে এবং তত্ত্বীয় বিচারেও প্রতিজ্ঞাত হইতেছে। যাহা হউক, বসায়ন বিজ্ঞানের পক্ষে ইলেকট্রন, প্রোটন ও নিউট্রন এই তিন প্রকার কণিকার ভূমিকাই সর্বাধিক গুরুত্বপূর্ণ। উহাদের ভর ও ভড়িৎ-আধান নিয়েই তালিকা প্রদত্ত হইয়াছে।

শ্রেণী ( ভল সিগনে )	পদার্থিক কণিকা ( অ.পান = +e )	প্রশম কণিকা ( অ.পান = 0 )	কণাস্রাব কণিকা ( অ.পান = -e )
ভার্য ( Baryons )	প্রোটন ভর—1.00758	নিউট্রন ভর—1.00897	অ্যান্টিপ্রোটন ( সম-আধান )
মায়ারী ভার্য ( Mesons )	পদার্থিক মেসন ভর—0.1	প্রশম মেসন	পদার্থিক মেসন ভর—প্রায় 0.1
লপ্টন ( Leptons & Anti-leptons )	পজিট্রন ভর—0.0005-8 অ্যান্টিপজিট্রন—10 <sup>-6</sup>	নিউট্রনো ভর—প্রায় 0.0005	ইলেকট্রন ভর—0.000548
ভরহীন		অ্যালোক কোয়ান্টাম	

উপরোক্ত আলোচনা হইতে এই ধারণা করা অবশ্য নিতান্তই অসঙ্গত হইবে যে, আমাদের এই পরিচিত পৃথিবী ব্যতীত অপর কোনরূপ পদার্থের অস্তিত্ব সম্ভব নহে। বস্তুতঃ পক্ষে, আমাদের এই পরিচিত জগৎ অসীম, অনন্ত কাল ও দেশের ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র একটি ভগ্নাংশ মাত্র ( “The created universe is but a parenthesis in eternity” )। অ্যাণ্টিপ্রোটনের আবিষ্কারের ফলে বিজ্ঞানীদের অনুমান যে অসীম মহাশূণ্যের অগ্নয় কোথাও আমাদের পরিচিত পদার্থের বিপরীত ধরণের পদার্থের (anti-matter) অস্তিত্ব থাকিতে পারে যাহার পরমাণুর কেন্দ্রী় ঋণাত্মক তড়িৎচারিত এবং উহার চতুর্দিকে থাকে পজিট্রন। এমন কি, সম্পূর্ণ ভারকায়গুলিও যদি এইরূপ বিপরীত-পদার্থ দ্বারা তৈয়ারী হইয়া থাকে, তাহা হইলেও আমরা কখনই তাহা জানিতে পারিব না, কারণ উহার বিভিন্ন বাহ্যিক ধর্ম সম্পূর্ণভাবেই সাধারণ পদার্থের অনুরূপ। বস্তুতঃপক্ষে, পৃথিবীগাড়ে অনেক সময় প্রবল বিস্ফোরণময় যে-সকল উল্কাপাতের ঘটনা ঘটে, যাহা বিশাল গহ্বর সৃষ্টি করে কিন্তু যাহার কোনকণ কঠিন ধ্বংসাবশেষ খুঁজিয়া পাওয়া যায় না, অনেক বিজ্ঞানীর মতে তাহা বিপরীত-পদার্থ (anti-matter) দ্বারা গঠিত, কারণ পাখিন পদার্থের সংস্পর্শে আসিবামাত্র উহা সম্পূর্ণ ধ্বংসপ্রাপ্ত হইয়া শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। ইহা ব্যতীত লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন কোন ভারকায় অগণিত পারমাণবিক কেন্দ্রী়ের পারস্পরিক সংযোজনে অত্যন্ত ভারী পদার্থের উৎপত্তি ঘটে যাহাকে বলা হয় প্লাজমা (plasma) ; ইহা সাধারণ পদার্থ অপেক্ষা প্রায় সহস্রগুণেরও অধিক ভারী (এক চামচ পরিমাণ এইরূপ পদার্থের ওজন কয়েক টনেরও বেশী, এমনকি কয়েক লক্ষ টনেরও বেশী হইতে পারে)।

### তেজস্ক্রিয়তা (Radioactivity)

সূচনা (Introduction) : 1896 খ্রীষ্টাব্দে বেকোয়েরেল (Becquerel) লক্ষ্য করেন যে, ইউরেনিয়াম ঘটিত বিভিন্ন খনিজ, যথা পিচব্লেন্ড, ইত্যাদি হঠাৎ অবিচ্ছিন্নভাবে এমন এক প্রকার রশ্মি নির্গত হয় (i) যাহা বিভিন্ন পদার্থের অগভীর স্তর ভেদ করিতে সক্ষম, (ii) যাহা অন্ধকারে রক্ষিত ফটোগ্রাফীর ফিল্মে প্রভাবিত করিতে পারে এবং (iii) কোন গ্যাসের মধ্য দিয়া চলাচলকালে যাহা গ্যাসটিকে আয়নায়িত করে, অর্থাৎ গ্যাসটিকে তড়িৎপরিবহনক্ষম করিতে পারে। বস্তুতঃপক্ষে, উত্তম প্যাক করা অবস্থাতেও কোন ফটোগ্রাফীর ফিল্মকে তেজস্ক্রিয় পদার্থের নিকট আনিলে ফিল্মটি ঝাপসা হইয়া যায়। কোন তেজস্ক্রিয় পদার্থকে তড়িৎচারিত স্বর্ণপত্র-তড়িৎবীক্ষণ যন্ত্রের (Gold leaf electroscope)

নিকটে আনিলে উহার তড়িৎআধান প্রদর্শিত হয় এবং এই ধরণের বহু সহজ পরীক্ষা দ্বারা তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকরণ করা সম্ভব। কোন পদার্থ হইতে এইরূপ সক্রিয় রশ্মি বিকিরণের ধর্মকে বলা হয় তেজস্ক্রিয়তা। বেকোরেলের কঠুক ইউরেনিয়ামের তেজস্ক্রিয়তা আবিষ্কারের পর অগ্রাগ্র করেণটি মৌলেরও এইরূপ ধর্ম আবিষ্কৃত হয়। ইহাদের মধ্যে বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য ১৮৯৮ খ্রীষ্টাব্দে কুরী দম্পতি (Marie Curie & Pierre Curie) কঠুক পিচব্লেন্ড আকরিক হইতে ভীষণ তেজস্ক্রিয় মৌল রেডিয়াম (এবং পোলোনিয়াম) আবিষ্কার; পিচব্লেন্ডে রেডিয়ামের পরিমাণ প্রায় এক কোটি ভাগে মাত্র এক ভাগ।

পরবর্তীকালে বিভিন্ন গবেষণার ফলে জানা গিয়াছে যে, এইরূপ সক্রিয় রশ্মি তেজস্ক্রিয় পদার্থসমূহের পরমাণুর কেন্দ্রীয় হইতে নির্গত হয়। তেজস্ক্রিয় পরমাণুর কেন্দ্রীয় বস্তুতঃপক্ষে অভ্যন্তর অস্থায়ী এবং এইরূপ পরমাণু স্বতঃস্ফূর্তভাবে বিয়োজিত হইয়া অল্প কোন ভিন্ন পরমাণুতে রূপান্তরিত হয় এবং এইরূপ বিয়োজন-কালে উল্লিখিত সক্রিয় রশ্মিগুলি বিকিরিত হয় ও প্রচণ্ড শক্তির উদ্ভব ঘটে (প্রায় দশ লক্ষ ইলেকট্রন-ভোল্ট, অর্থাৎ দুই কোটি ত্রিশ লক্ষ কিলোক্যালরি পরিমাণ)। তেজস্ক্রিয়তা ধর্ম যে পরমাণুর কেন্দ্রীয়ের সহিত সম্পর্কিত তাহার প্রমাণ এই যে, উল্লিখিত পরিবর্তনের হার তাপমাত্রা, চাপ, রাসায়নিক সংযোগ ইত্যাদি বিভিন্ন বাহ্যিক পারিপার্শ্বিক অবস্থা দ্বারা কিছুমাত্র প্রভাবিত হয় না।

তেজস্ক্রিয় পদার্থ হইতে নির্গত রশ্মি (Radiation from Radioactive Materials) : বৈজ্ঞানিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্রের প্রভাব লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যায় যে, তেজস্ক্রিয় পদার্থ হইতে নির্গত রশ্মি প্রকৃতপক্ষে একাধিক বিভিন্ন ধরণের রশ্মির সমষ্টি। তেজস্ক্রিয় রশ্মির গতিপথে কোন বৈজ্ঞানিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করিলে উহা তিন ভাগে বিভক্ত হইয়া যায়;  $\alpha$ -রশ্মি নামে অভিহিত এক ধরণের রশ্মির আচরণ হইতে প্রতীক্ষিত হয় যে, উহা ধনাত্মক কণিকার সমন্বয়ে উৎপন্ন;  $\beta$ -রশ্মি নামে আর এক ধরণের রশ্মির আচরণ ঋণাত্মক কণিকার অনুরূপ, এবং  $\gamma$ -রশ্মি নামক তৃতীয় ধরণের রশ্মি বৈজ্ঞানিক বা চৌম্বকীয় ক্ষেত্র দ্বারা কোনোরূপ প্রভাবিত হয় না। নিয়ে এই তিন প্রকার রশ্মির বিভিন্ন ধর্ম সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

$\alpha$ -রশ্মি : এই রশ্মির সংগঠক পদার্থ-কণিকাগুলি দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ-আধানযুক্ত ও উহাদের পারমাণবিক ভর চার একক। উল্লিখিত তিন প্রকার রশ্মির মধ্যে ইহার ভেদশক্তি সর্বাপেক্ষা কম, কিন্তু পদার্থকে আয়নায়িত করিবার ক্ষমতা সর্বাধিক। বর্ণালীবিশ্লেষণ পদ্ধতি দ্বারা রাদারফোর্ড সুনিশ্চিতভাবে

প্রমাণ করিয়াছেন যে,  $\alpha$ -রশ্মি প্রকৃতপক্ষে দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত হিলিয়াম পরমাণু এবং এই কারণে ইহাদের অনেক সময় বলা হয় হেলিয়াম। যেহেতু রেডিয়াম, ইউরেনিয়াম, ইত্যাদি কোন কোন মৌল হইতে অবিচ্ছিন্নভাবে  $\alpha$ -রশ্মি নির্গত হয়, অতএব আমরা এই অতি চমকপ্রদ ঘটনার সম্মুখীন হই যে, হিলিয়াম মৌলটি অপর কোন ভিন্ন মৌল হইতে উৎপন্ন হইতে পারে।

$\beta$ -রশ্মি :  $\alpha$ -রশ্মি অপেক্ষা এই রশ্মির ভেদশক্তি অনেক বেশী এবং উহার সংগঠক কণিকাগুলি একক ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত। এই রশ্মি প্রকৃতপক্ষে ভেজফ্রিক্স পদার্থটি হইতে অতি উচ্চ গতিবেগে নির্গত অসংখ্য ইলেকট্রনের ধারাপ্রবাহ মাত্র ; এই ইলেকট্রনগুলির গতিবেগ প্রায় আলোকের গতিবেগের কাছাকাছি পৌঁছায়।

$\gamma$ -রশ্মি : এই রশ্মি কোন পদার্থ-কণিকা দ্বারা গঠিত নহে, ইহা প্রকৃতপক্ষে এক বিশেষ ধরনের তড়িৎ-চৌম্বকীয় রশ্মি মাত্র। এক্স-রশ্মি নলে অভ্যন্তর বৈদ্যুতিক সৃষ্টি করিলে অত্যুচ্চ ভেদশক্তি সম্পন্ন যে 'কঠিন' এক্স-রশ্মি উৎপন্ন হয়, গামা রশ্মি প্রকৃতপক্ষে তাহার সহিত অভিন্ন।

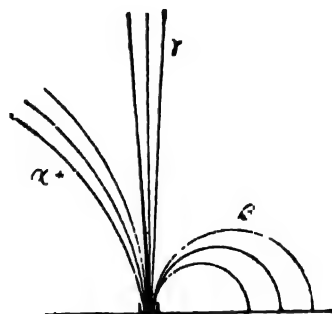
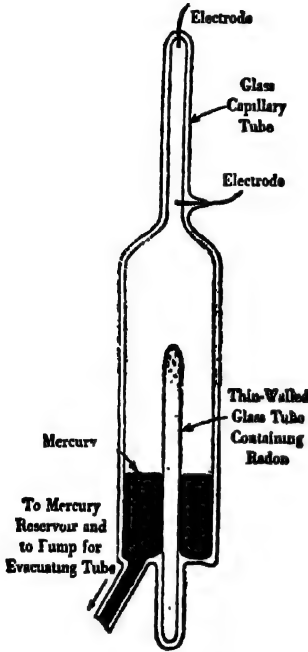


Fig. 119— চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে রেডিয়াম হইতে নির্গত রশ্মি-বিভাজন

আলফা রশ্মি প্রকৃতপক্ষে তড়িতায়িত হিলিয়াম পরমাণু : পরীক্ষা-মূলক প্রমাণ : 119 নং চিত্রের অনুরূপ যন্ত্রসজ্জা ব্যবহার করিয়া রাদারফোর্ড পরীক্ষামূলকভাবে প্রমাণ করিতে সক্ষম হন যে,  $\alpha$ -কণিকা প্রকৃতপক্ষে তড়িতায়িত হিলিয়াম পরমাণু মাত্র। পাতলা কাঁচ নিমিত্ত নলটিতে রেডন গ্যাস (পরবর্তী অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) লওয়া হয় যাহা হইতে  $\alpha$ -কণিকা নির্গত হয়। এই কণিকাগুলি যথেষ্ট শক্তিসম্পন্ন হওয়ার দরুন উহার পাতলা কাঁচপাত্র ভেদ করিয়া বহিঃস্থ আবরণগীটে সঞ্চিত হয়। তড়িৎদ্বার দুইটির মধ্যে তড়িৎ-ক্ষুরণ ঘটাইয়া প্রাপ্ত বর্ণালীটি বিশ্লেষণ করিয়া দেখা যায় যে, পরীক্ষা আরম্ভ করিবার কিছুক্ষণ পর বহিঃস্থ আবরণগীর গ্যাসটি হইতে হিলিয়ামের অনুরূপ বর্ণালী পাওয়া যায়। এই পরীক্ষা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রমাণিত হয় যে,  $\alpha$ -কণিকাগুলি প্রকৃতপক্ষে ধনাত্মক তড়িতায়িত হিলিয়াম পরমাণু ব্যতীত অপর কিছু নহে (এই কণিকাগুলি যে ধনাত্মক তড়িতায়িত তাহার প্রমাণ পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে, 119 নং চিত্র)।



রেডিয়ামের তেজস্ক্রিয় প্রকৃতি (Nature of Radioactivity of Radium) যে-কোন রেডিয়াম লবণকে স্বল্প চাপে জলে দ্রবীভূত করিলে উহা হইতে একটি গ্যাস নির্গত হয় এই গ্যাসটিকে বলা হয় রেডন (Radon); ইহা



চিত্র 120—রেডন হইতে হিলিয়াম  
নির্গমন

একটি নিষ্ক্রিয় মৌল এবং উহার পারমাণবিক ভর-সংখ্যা হইল 222। এই গ্যাসটিকে পৃথক করিয়া লইলে লক্ষ্য করা যায় যে, রেডিয়াম লবণটির তেজস্ক্রিয়তা বহুলাংশে হ্রাস পায়; কিন্তু কিছুক্ষণ পর তেজস্ক্রিয়তা পুনরায় বৃদ্ধি পায় এবং আরও কিছু পরিমাণ রেডন গ্যাস উৎপন্ন হয়। ইহা হইতে বুঝা যায় যে, রেডিয়াম ক্রমশঃ রেডন গ্যাসে রূপান্তরিত হয় এবং রেডিয়াম অপেক্ষা অনেক বেশী তেজস্ক্রিয় এই গ্যাসটি বেডিয়ামে আবদ্ধ থাকিবার ফলেই রেডিয়ামকে সাধারণতঃ অত্যন্ত তীব্র তেজস্ক্রিয় বলিয়া মনে হয়। যেহেতু রেডিয়ামের পারমাণবিক ভর সংখ্যা 226 ও রেডনের 222 এবং  $\alpha$ -কণিকা প্রকৃত পক্ষে চার একক ভর-সংখ্যা বিশিষ্ট দুই একক ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত হিলিয়াম পরমাণু, অতএব ইহা হইতে একমাত্র এই সিদ্ধান্তই সম্ভব যে, রেডিয়াম অবিচ্ছিন্নভাবে সর্বদাই অপর দুইটি মৌল, বেডন ও হিলিয়াম

বিভাজিত হইতেছে। কোন একটি মৌলের অপব কোন মৌলে রূপান্তরের ইহাই সর্বপ্রথম পরিলক্ষিত উদাহরণ; এই প্রাকৃতিক স্বতঃস্ফূর্ত রূপান্তর-ক্রিয়াকে কোনভাবেই কিছুমাত্রও নিয়ন্ত্রিত করা সম্ভব নহে।

রেডিয়াম হইতে উৎপন্ন এই রেডন গ্যাসটি স্বয়ং তেজস্ক্রিয় এবং উহা হইতে  $\alpha$ -কণিকা বিমুক্ত হয়। রেডন একাবিক পর্যায়ে বিভাজিত হইয়া অবশেষে লেডে (Lead) পরিণত হয় এবং বিভাজনের প্রত্যেকটি পর্যায়ে এমন কোন মৌল উৎপন্ন হয় যাহা স্বয়ং তেজস্ক্রিয়। এই রূপান্তর-ক্রিয়ার বিভিন্ন পর্যায়গুলি 120 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে; ইহা হইতে দেখা যায় যে, প্রত্যেকটি মৌলই  $\alpha$ -অথবা  $\beta$ -কণিকা বিমুক্ত করিয়া পরবর্তী মৌলটিতে রূপান্তরিত হয়।

অতর্ভর্তী পর্যায়ে উৎপন্ন এই পদার্থসমূহ অবশ্যই কোন সুনির্দিষ্ট রাসায়নিক মৌল ; সাধারণ মৌল হইতে উহাদের একমাত্র পার্থক্য এই যে, উহাদের পরমাণু অস্থায়ী প্রকৃতিবিশিষ্ট হওয়ার দরুণ উহারা  $\alpha$ -কণিকা বা  $\beta$ -কণিকা ত্যাগ করিয়া অপর কোন মৌলে রূপান্তরিত হইয়া যায়। Ra A, Ra B, ইত্যাদি বস্তুতঃ পক্ষে, বিভিন্ন পরিচিত মৌলের কোন সুনির্দিষ্ট আইসোটোপ মাত্র। (বস্তুতঃ ইহার রেডিয়ামের আইসোটোপ নহে; এই নামগুলি নামে রক্ষণশীলতার উদাহরণ। এবং, বর্তমানে এই নামগুলির কেবল ঐতিহাসিক তাৎপর্য ব্যতীত অপর কোনরূপ তাৎপর্য নাই।) ব্যাপক গবেষণার ফলে জানা গিয়াছে যে, এই শ্রেণীটি রেডিয়াম হইতে আরম্ভ হয় নাই, প্রকৃতপক্ষে ইউরেনিয়াম 121 নং চিত্রে প্রদর্শিত একাধিক বিভিন্ন পর্যায় অন্তে রেডিয়াম রূপান্তরিত হয়। ইহা লক্ষণীয় যে, ইউরেনিয়াম শ্রেণীর অন্তিম পর্যায় হইল  $Pb^{206}$ -লেড। ইহার আণবিক ওজন সাধারণ লেড (Pb) হইতে প্রায় 1% কম, যাহা সহজেই সাধারণ রাসায়নিক বিশ্লেষণে ধরা পড়া উচিত। তেজস্ক্রিয়তার প্রাথমিক যুগে, যখন আইসোটোপ সম্বন্ধে জ্ঞান খুব পরিষ্কার হয় নাই, এই আবিষ্কার (দুই রকম আণবিক ভরের লেড) বিশেষ চমকপ্রদ ও নতুনত্বপূর্ণ মনে হইয়াছিল।

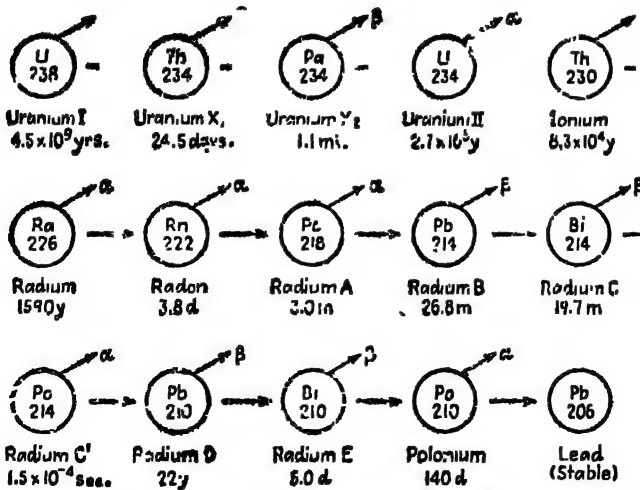


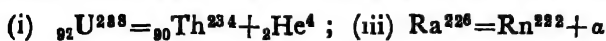
Fig. 121—ইউরেনিয়ামের (অর্থাৎ আয়রন সহ) তেজস্ক্রিয়তা শ্রেণী

তিনটি প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় শ্রেণী (The three Natural Radioactive Series) : রেডিয়াম যে শ্রেণীর অন্তর্গত সেই ইউরেনিয়াম শ্রেণী (121 নং চিত্র) বাতীত প্রকৃতিতে আরও দুইটি তেজস্ক্রিয় শ্রেণীর অস্তিত্ব লক্ষ্য করা গিয়াছে।

একটিকে বলা হয় থোরিয়াম শ্রেণী, যাহার প্রারম্ভে আছে  $\text{Th}^{232}$  এবং অপরটি অ্যাক্টিনিয়াম শ্রেণী নামে পরিচিত, ইহার প্রারম্ভে আছে  $\text{U}^{238}$  (122 নং চিত্র)। থোরিয়াম শ্রেণীটিকে অনেক সময়  $4n$  শ্রেণী নামে উল্লেখ করা হয়, কারণ এই শ্রেণীর অন্তর্গত প্রত্যেকটি মৌলের পারমাণবিক ভর-সংখ্যা 4-এর পূর্ণ গুণিতক। অনুরূপ কারণে ইউরেনিয়াম ও অ্যাক্টিনিয়াম শ্রেণীদ্বয়কে যথাক্রমে  $4n+2$  ও  $4n+3$  শ্রেণী বলা হয়। প্রকৃতিতে  $4n+1$  শ্রেণীর কোনরূপ অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায় নাই (ইহা অবশ্য কৃত্রিমভাবে উৎপন্ন করা সম্ভব হইয়াছে) ; ইহার কারণ সম্ভবতঃ এই যে, এই শ্রেণীটির অন্তর্গত সর্বাধিক দীর্ঘস্থায়ী মৌলটির অর্ধ-আয়ুষ্কাল পৃথিবীর ভূতাত্ত্বিক বয়সের তুলনায় কম হইবার ফলে উহা অনেককাল আগেই বিনষ্ট হইয়া গিয়াছে। বস্তুতঃপক্ষে, দীর্ঘকাল পূর্বে পৃথিবীতে অতি অবশ্যই এমন অনেক তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের অস্তিত্ব ছিল বর্তমানে যাহারা পৃথিবী হইতে সম্পূর্ণ লোপ পাইয়াছে, কারণ উহাদের অর্ধ-আয়ুষ্কাল অত্যন্ত স্বল্প হইবার ফলে উহারা বহুপূর্বেই ক্ষয়প্রাপ্ত হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, যে-সকল মৌলকে সাধারণভাবে অ-তেজস্ক্রিয় মনে করা হয় তাহাদের অনেকের মধ্যেই অতি স্বল্প পরিমাণে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের অস্তিত্ব বর্তমান। ইহার অতি সুপরিচিত দৃষ্টান্ত হইল সাধারণ পটাশিয়াম, যাহার মধ্যে মোটামুটিভাবে প্রতি 600 পরমাণুতে 1টি পরমাণু তেজস্ক্রিয়  ${}_{39}\text{K}^{40}$  আইসোটোপের (অর্ধ-আয়ুষ্কাল  $2 \times 10^8$  বৎসর) অস্তিত্ব আছে ; সুতরাং, সাধারণ পটাশিয়াম নিশ্চিতভাবে তেজস্ক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট।

**তেজস্ক্রিয়তা ও কেন্দ্রীয়-ঘটিত রূপান্তর (Radioactivity and Nuclear Transformation) :** তেজস্ক্রিয়তা সম্পর্কে এপর্যন্ত যে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা হইতে স্পষ্ট বুঝা যায় যে ইহা একপ্রকার কেন্দ্রীয়-ঘটিত ধর্ম। বস্তুতঃপক্ষে, তেজস্ক্রিয়তার সংজ্ঞা নিম্নকণ : যে রূপান্তর-ক্রিয়ার ফলে কোন একটি পরমাণুর কেন্দ্রীয় অংশের কোন পরমাণুর কেন্দ্রীয়ে পরিবর্তিত হয় এবং যাহার ফলে প্রচণ্ড শক্তির উদ্ভব ঘটে ও সাধারণতঃ কোন কেন্দ্রীয়-কণিকা বিমুক্ত হয়, তাহাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয়তা। প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় পরমাণুর ক্ষেত্রে হেলিয়াম ( $\alpha$ -কণিকা), ইলেকট্রন ( $\beta$ -কণিকা) বা ফোটন ( $\gamma$  কণিকা) শিমুক্ত হয়, কিন্তু কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় পরমাণুর ক্ষেত্রে ইহা বাতীত নিউট্রন, পজিট্রন, ইত্যাদিও নির্গত হইতে পারে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, তেজস্ক্রিয় পরমাণুর রূপান্তরকালে উহার কেন্দ্রীয় অংশ হইতে ইলেকট্রন ( $\beta$ -কণিকা) নির্গত হইলেও কেন্দ্রীয়ে কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই ; কেন্দ্রীয়ের এক বিশেষ প্রকার

রূপান্তরের ফলেই সেখানে ইলেকট্রনের উৎপত্তি ঘটে। সুতরাং, ইউরেনিয়ামের থোরিয়ামে রূপান্তর (121 নং চিত্রের প্রথম পর্যায়) অথবা রেডিয়ামের রেডনে রূপান্তরকে নিম্নলিখিত রাসায়নিক সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে :—



উপরোক্ত সমীকরণে ইউরেনিয়ামকে ( ${}_{92}\text{U}^{238}$ ) বলা হয় জনক-আইসোটোপ এবং থোরিয়ামকে ( ${}_{90}\text{Th}^{234}$ ) বলা হয় কণা-আইসোটোপ।

**তেজস্ক্রিয় পরিবর্তনের হার (Rate of Radioactive Change):** সকল তেজস্ক্রিয় মৌলের তেজস্ক্রিয় পরিবর্তন-হার সাধারণতঃ এক-আণবিক সূত্র ( $6.60$  পৃষ্ঠা) মানিয়া চলে, অর্থাৎ কোন নির্দিষ্ট মুহূর্তে মোট পরমাণু-সংখ্যার কোন সুনির্দিষ্ট ভগ্নাংশ বিয়োজিত হইয়া  $\alpha$ - বা  $\beta$ -কণিকা বিমুক্ত করে।

ইহা বীজগাণিতিক পদ্ধতিতে নিম্নলিখিত ভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \text{অর্থাৎ, } N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad \dots \quad (26.4)$$

এই সমীকরণে  $N_0$  হইল প্রাথমিক অবস্থায় মোট তেজস্ক্রিয় পরমাণু-সংখ্যা এবং  $N$  বা  $N_t$  হইল  $t$  সময় পর ঐ মৌলটির অবশিষ্ট তেজস্ক্রিয় পরমাণু-সংখ্যা;  $\lambda$  হইল একটি ধ্রুবক যাহাকে বলা হয় বিয়োজন-ধ্রুবক (Disintegration Constant) এবং ইহার অন্তোমুককে বলা হয় গড় আয়ুষ্কাল (Average Life Period)। কোন মৌলের তেজস্ক্রিয় রূপান্তরের হারকে উহার অর্ধ-আয়ুষ্কাল হিসাবে প্রকাশ করা অপেক্ষাকৃত অধিক সুবিধাজনক। কোন নির্দিষ্ট তেজস্ক্রিয় মৌলের যে-কোন প্রাথমিক ওজন-পরিমাণের অর্ধাংশ বিয়োজিত হইতে যে সময় প্রয়োজন তাহাকে মৌলটির অর্ধ-আয়ুষ্কাল (half-life period) বলা হয়। রেডিয়ামের অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 15৮0 বৎসর; কোন কোন মৌলের অর্ধ-আয়ুষ্কাল কয়েক লক্ষ বৎসরও হইতে পারে, আবার কোন কোন মৌলের ক্ষেত্রে উহার মান এক সেকেন্ডের অতি নগণ্য ভগ্নাংশ এমন দুষ্টিভূতও আছে।

**তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা (Radioactive Equilibrium):** পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কোন তেজস্ক্রিয় মৌল অপর যে মৌলে রূপান্তরিত হয়, প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায় যে, তাহা নিজেই তেজস্ক্রিয় এবং ইহার ফলে উহা আবার  $26.4$  নং সমীকরণ দ্বারা নির্দেশিত হারে অপর কোন মৌলে রূপান্তরিত হইয়া যায়। এইভাবে পর্যায়ক্রমে একাধিক তেজস্ক্রিয় মৌলের উৎপত্তি ঘটে যাহাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় শ্রেণী। এইরূপ পারস্পরিক তেজস্ক্রিয় রূপান্তর-ক্রিয়া যদি যথেষ্ট দীর্ঘকাল যাবৎ অব্যাহত থাকে, তাহা হইলে অবশেষে এমন একটি সাম্যাবস্থার

উদ্ভব ঘটে যখন শ্রেণীটির অন্তর্ভুক্ত যে-কোন মৌল উহার পূর্ববর্তী মৌল হইতে যে হারে উৎপন্ন হয় উহা নিজে সেই একই হারে পরবর্তী মৌলটিতে রূপান্তরিত হইয়া যায়। এই অবস্থাকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা। এই অবস্থাকে গাণিতিক পদ্ধতিতে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \dots$$

∴ 26.4 নং সমীকরণ অনুসারে, তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে—

$$(\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 \dots \text{ইত্যাদি})$$

অনুভাবে বলা যায়, তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থার বিভিন্ন তেজস্ক্রিয় মৌলের পরিমাণ উহাদের নিজ-নিজ বিয়োজন-ক্রমের বাস্তবানুপাতিক, অথবা উহাদের গড় আয়ুষ্কালের সমানুপাতিক।

পৃথিবীর বয়স (Age of the Earth) : যেহেতু ইউরেনিয়ামের অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় 4 বিলিয়ন বৎসর ( $4 \times 10^9$  বৎসর) এবং উহা বাহ্যিক অবস্থার উপর কিছুমাত্রও নির্ভরশীল নহে, এবং যেহেতু এই শ্রেণীর অন্তিম মৌলটি হইল লেড ( $Pb^{206}$ ) (121 নং চিত্র স্রষ্টব্য), অতএব কোন ইউরেনিয়াম আকরিকে ইউরেনিয়াম ও লেডের ( $Pb^{206}$ ) পারস্পরিক অনুপাত নির্ণয় করিলে ঐ আকরিকটির বয়স, অর্থাৎ পরোক্ষভাবে পৃথিবীর বয়স সম্পর্কে একটি মোটামুটি ধারণা পাওয়া যাইতে পারে। এই কারণে এই ধরনের আকরিকগুলিকে ভূতাত্ত্বিক ঘড়ি (Geological Clock) হিসাবে গণ্য করা হয়, কারণ উহারা পৃথিবীর উৎপত্তি কাল নির্দেশ করিতে সক্ষম। এই ধরনের বহু পরীক্ষা নিরীক্ষার ফলে জানা গিয়াছে যে, প্রায় 2 হইতে 5 বিলিয়ন বৎসর পূর্বে ( $2-5 \times 10^9$  বৎসর) পৃথিবীর উৎপত্তি ঘটিয়াছিল।

পর্যায়সারণীতে তেজস্ক্রিয় মৌলসমূহের স্থান (Position of Radioelements in the Periodic Table) : 122 নং চিত্র হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, দ্বিতীয় শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত রেডিয়াম মৌলটি হইতে একটি  $\alpha$ -কণিকা বিমুক্ত হইয়া উহা রেডন নামক একটি নিষ্ক্রিয় গ্যাসে পরিণত হয়। বাহ্য শূন্য শ্রেণীর (Gr. 0) অন্তর্ভুক্ত : অর্থাৎ কোন মৌল হইতে একটি  $\alpha$ -কণিকা নির্গত হইবার ফলে পর্যায়সারণীতে উহার অবস্থান ২ই ঘর পশ্চাতে সরিয়া যায়। অনুরূপভাবে লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন মৌল হইতে একটি  $\beta$ -কণিকা বিমুক্ত হইবার ফলে পর্যায়সারণীতে নতুন মৌলটির অবস্থান এক ঘর সম্মুখে অগ্রসর হয়। ইহাই তেজস্ক্রিয় বর্ণাঙ্ক

সূত্রের (Radioactive Displacement Law, Soddy) মূল প্রতিপাদ বিষয়-বস্তু। এই সূত্র অনুযায়ী, কোন তেজস্ক্রিয় পরমাণু হইতে একটি  $\alpha$ -কণিকা বা একটি  $\beta$ -কণিকা নিষ্কাশিত হইলে উৎপন্ন পরমাণুটি পর্যায়সারণীতে যথাক্রমে দুই ঘর পশ্চাতে বা এক ঘর সম্মুখে অগ্রসর হয়। প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় শ্রেণী তিনটির ক্ষেত্রে ইহা ১২২ নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। পর্যায়সারণীতে কোন মৌলের অবস্থান উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের ভড়িংআধানের উপর নির্ভরশীল এবং যে-কোন মৌলের ধনাত্মক

Group	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI
	ThC''-ThD			ThC'-ThC								
		ThB		ThA								
	AcC''-AcD					Thn						
		AcB		AcC'-AcC				ThX				
				ACA				MsTh-MsTh		kaTh		
		RaG				Acn				Th		
	RaC''-RaD			RaE-RaF				AcX				
		RaB		RaC-RaC'						Ac-RaAc		
				RaA		Rn				Uy		Pa
Type	TI	Pb	Bi	Po	At	fr.	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U
Atomic number	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92

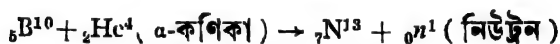
Fig. 122—তেজস্ক্রিয় বর্গান্তর সূত্র

ভড়িংআধান পর্যায়সারণীতে উহার পূর্ববর্তী মৌল অপেক্ষা এক একক বেশী, ইহা ঘরিয়। লইলে বর্গান্তর সূত্রটির অতি সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায় যে, কোন মৌল হইতে যদি পর্যায়ক্রমিকভাবে একটি  $\alpha$ -কণিকা ও দুইট  $\beta$ -কণিকা নিষ্কাশিত হয়, তাহা হইলে উহা পুনরায় স্বস্থানে ফিরিয়া আসিবে কিন্তু উহার ভর-সংখ্যা চার একক হ্রাস পাইবে।

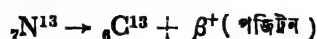
মুতরাং, এই মৌল দুইটির ভরের পার্থক্য থাকিলেও উহাদের রাসায়নিক ধর্ম পরস্পর সম্পূর্ণ অনুরূপ হইবে ; ইহাদের বলা হয় আইসোটোপ ( পৃঃ ৫৮৭ দ্রষ্টব্য ) ।

**আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তা ।** কেন্দ্রীনে আঘাতজনিত বিক্রিয়া । ( Induced Radioactivity. Nuclear Bombardment ) : ১৯৩২ খ্রীষ্টাব্দে এফ, জোলিও কুরী ও আইরিন কুরী লক্ষ্য করেন যে বোরনকে দ্রুতগতি  $\alpha$ -কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে অতি চমকপ্রদ ফলাফল ঘটে । এইরূপ আঘাতের ফলে একপ্রকার কেন্দ্রীন ঘটিত বিক্রিয়ার উৎপত্তি ঘটে এবং ১৩ পারমাণবিক ভর-সংখ্যা বিশিষ্ট নাইট্রোজেনের একটি আইসোটোপ উৎপন্ন হয় ও নিউট্রন বিমুক্ত হয় । বিক্রিয়াটিকে সাংকেতিকভাবে  ${}_{5}\text{B}^{10} ( \alpha, n ) {}_{7}\text{N}^{13}$  অথবা আরও বিশদরূপে—



সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা হইতে পারে । মৌল বা বর্ণবাস্যত্বের সাংকেতিক নিদেহের বাম পাশস্থিত সংখ্যা উহার পারমাণবিক সংখ্যা এবং উপরে দক্ষিণ পাশস্থিত সংখ্যা উহার পারমাণবিক ভর-সংখ্যা নির্দেশ করে । ( লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তড়িৎ-আধানের সমতা ও ভরের সমতা হেতু সমীকরণটির উভয় পাশে এই ভৌতিক সংখ্যাগুলির মোট যোগফল সমান হইয়া থাকে । )

এই ফলাফল বহু বিভিন্ন কারণে অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ । প্রথমতঃ, নিউট্রন সর্বপ্রথম এইভাবে আবিষ্কৃত হয় ( ৫৫৫ পৃষ্ঠা ) । দ্বিতীয়তঃ, ইতিপূর্বে যদিও বিভিন্ন মৌলের পারস্পরিক রূপান্তরের আরও কয়েকটি উদাহরণ লক্ষ্য করা গিয়াছিল ( সপ্তবিংশ অধ্যায় দ্রষ্টব্য ), কিন্তু এই পরীক্ষাটিই সর্বপ্রথম সুনিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন করে যে, মৌলসমূহের পারস্পরিক রূপান্তরক্রিয়াকে বাস্তবায়িত করা সম্ভব । তৃতীয়তঃ, এবং সম্ভবতঃ সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ বিষয় এই যে, এই পরীক্ষাটি হইতেই সর্বপ্রথম বুঝা যায় যে, এই ধরনের কেন্দ্রীন-ঘটিত বিক্রিয়ার ফলে সাধারণ মৌলসমূহের এমন কিছু কিছু আইসোটোপ উৎপন্ন করা সম্ভব বাহারা স্বয়ং তেজস্ক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট । আলোচ্য ক্ষেত্রে নাইট্রোজেনের যে আইসোটোপটি উৎপন্ন হয়, অর্থাৎ  ${}_{7}\text{N}^{13}$ , তাহা নিজেই তেজস্ক্রিয় এবং উহার অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় ১০ মিনিট এবং উহা ক্ষয়শীলী পজিট্রন বিমুক্ত করিয়া ১৩ পারমাণবিক ভর সংখ্যাবিশিষ্ট কার্বন আইসোটোপে পরিণত হয় ।



কোন সাধারণ মৌলের তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ উৎপাদনের ইহাই সর্বপ্রথম উদাহরণ । এই ধরনের তেজস্ক্রিয়তাকে বলা হয় ‘আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তা’ এবং

এইভাবে উৎপন্ন তেজস্ক্রিয় মৌলটিকে বলা হয় তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ; “কৃত্রিম” তেজস্ক্রিয়তা’ ( Artificial radioactivity ) শব্দটি ইদানীং প্রায় অপ্রচলিত ।

এই আবিষ্কারের পব নিউট্রন ( ${}_0n^1$ ), প্রোটন ( ${}_1p^1$ ), ডয়টেরন ( ${}_1d^2$ ),  $\alpha$ -কণিকা ( ${}_2He^4$ ), ইত্যাদি বহু বিভিন্ন ধরণের আঘাতকারী কণিকার ব্যবহারে উপযুক্ত ধরণের কেন্দ্রীয়-ঘটিত বিক্রিয়া ঘটাইয়া সর্বাধিক হাল্কা ট্রিটাম ( ${}_1H^3$ , অর্থাৎ, ৩ ভরবিশিষ্ট হাইড্রোজেন আইসোটোপ,  ${}_1H^3$ ) হইতে সর্বাপেক্ষা ভারী ইউরেনিয়ামোক্ত মৌল-সমূহ পর্যন্ত অদ্ভাব্য প্রায় সহস্রাধিক কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ উদ্ভূত করা সম্ভব হইয়াছে। সাধারণ মৌলকে বিভিন্ন ধরণের কণিকা দ্বারা আঘাত করিয়া কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ প্রস্তুতির কয়েকটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ নিম্নে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

প্রস্তুত পদ্ধতি (কেন্দ্রীয় ও আঘাতকারী কণিকা)	উৎপন্ন তেজস্ক্রিয় মৌল	বিকিরণ ধর্ম	অর্ধ-অস্থায়ীকাল
${}_1D^2 + {}_1d^2$ (ডয়টেরন)	${}_1H^3$ (ট্রিটাম)	$\beta$ (ইলেকট্রন)	12 বৎসর
${}_6C^{12} + {}_1d^2$	${}_6C^{14}$	$\beta$	5700 বৎসর
${}_5B^{11} + {}_2He^4$	..	$\beta$	.. বৎসর
${}_6C^{12} + {}_1p^1$	${}_7N^{13}$	$\beta^+$ (পজিট্রন)	9.9 মিনিট
${}_{11}Na^{23} + {}_1d^2$	${}_{11}Na^{24}$	$\beta$	14.8 ঘণ্টা
${}_{15}P^{31} + {}_0n^1$ (নিউট্রন)	${}_{15}P^{32}$	$\beta$	14.3 দিন
${}_{35}Br^{79} + {}_0n^1$	${}_{35}Br^{80}$	$\beta$	18 মিনিট
${}_{79}Au^{197} + {}_0n^1$	${}_{79}Au^{198}$	$\beta$	2.7 দিন

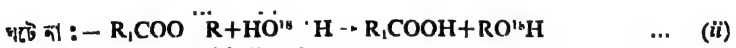
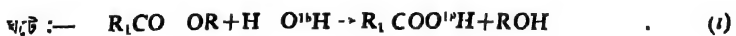
তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের ব্যবহার : ( Application of Radio-isotopes ) : কোন মৌলের তেজস্ক্রিয় আইসোটোপের রাসায়নিক ধর্ম অ-তেজস্ক্রিয় মৌলটির রাসায়নিক ধর্মের প্রায় সর্বাংশে অনুকূপ ; কিন্তু তেজস্ক্রিয় পরমাণুগুলি নিজেরাই নিজেদের অস্তিত্ব নির্দেশে সক্ষম, কারণ গাইগার গণক ( Geiger counter ) বা তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকারী যে-কোন যন্ত্রে উহাদের অতি স্বল্প পরিমাণ উপস্থিতিও অতি সহজেই ধরা পড়ে। এই ধরণের যন্ত্রের সনাক্তকরণ ক্ষমতা সাধারণ যে-কোন বৈজ্ঞানিক পদ্ধতি অপেক্ষা বহুগুণ বেশী ; এমন কি, কোন কোন ক্ষেত্রে একটিমাত্র পরমাণুর অস্তিত্বও এইভাবে সনাক্ত করা সম্ভব। সুতরাং, কোন ভৌত-রাসায়নিক বা জীব-রাসায়নিক প্রক্রিয়ার কোন নির্দিষ্ট মৌলের কি রূপ পরিবর্তন ঘটে তাহা তেজস্ক্রিয় মৌল ব্যবহার করিয়া অতি সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে ঐ নির্দিষ্ট মৌলটির কোন তেজস্ক্রিয় আইসোটোপযুক্ত কোন চিহ্নিত ( labelled ) যৌগ ব্যবহার করা হয় এবং তেজস্ক্রিয়তা সনাক্তকারী



যন্ত্রের সাহায্যে 'চিহ্নিত' পরমাণুটির গতিপথ অনুসরণ করা হয়। এই ধরনের পদ্ধতিকে এই কারণে অনুসরণ পদ্ধতি (Tracer Technique) বলা হয়। যে ক্ষেত্রে উপযুক্ত তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ পাওয়া যায় না, সেই ক্ষেত্রে কোন উপযুক্ত অ-তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ দ্বারা অণুটিকে চিহ্নিত করা হয় (যথা, হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে ডিউটেরিয়াম, অক্সিজেনের ক্ষেত্রে  $O^{18}$  ইত্যাদি), এবং অনুসরণের উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা হয় ভর স্পেকট্রোগ্রাফ। নিয়ে অনুসরণ পদ্ধতির কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ দৃষ্টান্ত সম্পর্কে আলোচনা করা হইল।

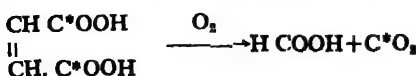
(১) রাসায়নিক বিশ্লেষণ : এই ধরনের অত্যন্ত পদ্ধতিতে পরীক্ষণীয় নমুনাটিকে নিউট্রন দ্বারা বিকীরিত করা হয় (Neutron activation) এবং ইহার ফলে যে তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ উৎপন্ন হইবে আশা করা হয় তাহা সনাক্ত করিয়া উহার তেজস্ক্রিয়তা পরিমাপ করা হয়। এই পদ্ধতিতে  $10^{-8}$  গ্রাম অপেক্ষাও কম পরিমাণ অনেক মৌলের পরিমাপ সম্ভব।

(২) বিক্রিয়ার আভাস্তরীণ স্বরূপ : (i) একটি উদাহরণ আলোচনা করি। বিষয়টি সহজে বুঝা যাইতে পারে। ধরা যাক, আমরা জানিতে চাই, এস্টারের আক্সিজেনের অক্সিজেনের ক্ষেত্রে  $C-O$  বন্ধন (ii)  $O-R$  বন্ধনের কোনটি বিভাজিত হয়। এই উদ্দেশ্যে চিহ্নিত অক্সিজেন (ধরা যাক,  $O^{18}$ ) যুক্ত  $H_2O$  ব্যবহার করিয়া লক্ষ্য করিতে হইবে যে এই 'চিহ্নিত' অক্সিজেন অ্যাসিড বা অ্যালকোহল কোন অংশে পাওয়া যায়। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে 'চিহ্নিত' অক্সিজেন সাধারণতঃ অ্যাসিড অংশে আসে [সমী: (i)]। ইহা হইতে প্রমাণিত হয় যে এস্টারের আক্সিজেনের অক্সিজেনের ক্ষেত্রে  $C-O$  বন্ধনটি বিভাজিত ঘটে;  $O-R$  বন্ধনটি নহে।



অন্যভাবে বলা যাইতে পারে, এস্টার অণুটির বিভাজন সাধারণতঃ অ্যাসাইল অক্সিজেন বন্ধনে (acyl-oxygen bond) ঘটে, অ্যাক্সাইল-অক্সিজেন বন্ধনে নহে (অ্যালক-সংশ্লেষণ বিক্রিয়ায় ক্ষেত্র অনুসরণ পদ্ধতির প্রবেশের জন্য ৪২৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

(ii) ফিউমারিক অ্যাসিডের কঠিন অ্যাসিডে জারণক্রিয়ার আভাস্তরীণ কলারকৌশল তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহার দ্বারা নির্ধারণ করা যায়। ফিউমারিক অ্যাসিডের কার্বোনিল জোটের কার্বনে চিহ্নিত  $C^*$  পরমাণু (কার্বনের একটি কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ) ব্যবহার করিয়া দেখা গিয়াছে যে, জারণক্রিয়ায় যে কঠিন অ্যাসিড উৎপন্ন হয়, তাহা অ-তেজস্ক্রিয়।



ইহা হইতে সুনিশ্চিতভাবে প্রতিপন্ন হয় যে কঠিন অ্যাসিড উৎপত্তি ঘটে মেথিলিন কার্বন পরমাণু হইতে,  $COOH$  জোট হইতে নহে।

(3) স্বল্প জীবাতা ও বাষ্পীভাব : যেহেতু অতি স্বল্প পরিমাণ তেজস্ক্রিয় মৌলও সহজেই পরিমাপ করা সম্ভব, অতএব তেজস্ক্রিয় আইসোটোপযুক্ত কোন স্বল্প দ্রবণীয় পদার্থের নমুনা লইয়া পরীক্ষা করিলে উহাও স্বল্প জীবাতা সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে। এইভাবে তেজস্ক্রিয় লেডযুক্ত লেড ফ্লোমেটার নমুনা ব্যবহার করিয়া উহাও জলে দ্রাব্যতা, এবং টিউটিয়াম-যুক্ত জল ব্যবহার করিয়া জলের হাইড্রোক্সাইড দ্রাব্যতা নির্ণয় করা হইয়াছে।

(4) আইসোটোপ লঘুকরণ পদ্ধতি (Isotope Dilution Technique) : একটি উদাহরণ আলোচনা করিলে বিষয়টি সহজে বুঝা যাইতে পারে। ধরা যাক, দেহাভ্যন্তরে বস্তুর মোট আয়তন নির্ধারণ কবিতে হইবে। যদি কোন তেজস্ক্রিয় দ্রবণের সামান্য পরিমাণ দেহে প্রবেশ করানো হয় এবং কিছু সময় পর কোন নির্দিষ্ট আয়তন বস্তুর তেজস্ক্রিয়তা পরিমাপ করা হয়, তাহা হইলে দেখে প্রাপ্ত মোট তেজস্ক্রিয়তা ও প্রতি সিসি, বস্তুর তেজস্ক্রিয়তার অনুপাত হইতে দেহের বস্তুর মোট আয়তন সহজেই নির্ণয় করা যাইতে পারে।

(5) দৈর্ঘ্যের ও সময়ের পরিমাণ পরিমাপ : Krypton-86 ( $^{86}\text{Kr}$ )-এর বর্ণালীর কোন একটি বিশিষ্ট রেখার ( $2p_{1/2} - 5d_{5/2}$ ) তাত্ত্বিকভাবে পরিমাপিত তরঙ্গদৈর্ঘ্যের 1 650, 763 73 ন্যূনতমকে SI এককে এক মিটারের (1 m) সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে।

সেকেন্ডকে SI-এককে Cesium-133 পরমাণুর বর্ণালীর সহিত সম্পর্কিত করা হইয়াছে।

(6) তেজস্ক্রিয় কার্বনের সাহায্যে পদার্থের কয়স নির্ধারণ (Radiocarbon Dating) : সম্প্রতি বিজ্ঞানী লিবি (Libby) কোন কাঠখণ্ডের মনুষ্য সাধারণ কার্বন পরমাণু  $^{12}\text{C}$  ও তেজস্ক্রিয় কার্বন পরমাণু  $^{14}\text{C}$ -এর অনুপাত পরিমাপ করিয়া নমুনাটির বয়স নির্ধারণের একটি পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন; এই গবেষণায় ফলে তিনি সম্প্রতি নোবেল পুরস্কার লাভ করেন।

(7) বিবিধ প্রয়োগ : পদার্থবিজ্ঞান, রসায়ন, জীববিদ্যা ও চিকিৎসাশাস্ত্রে এক বিভিন্ন উদ্দেশ্যে তেজস্ক্রিয় অনুসরণকারী পদার্থের ব্যবহার উদ্ভাবন বৃদ্ধি পাইতেছে, যথা বিভিন্ন ষাঁড় ও অসংখ্য স্বয়ং-বাপন ধ্রুবক (self-diffusion constant) মান নির্ণয়, বিভিন্ন প্রাণিদেহে NPC, ইত্যাদি অণুসংকলনের অস্থিভিত্তিক রূপ নির্ণয়, বিভিন্ন ষাঁড়ের অঙ্গভুক্তিত অব-প্রাপ্তি সম্পর্কে বিবিধ গবেষণা, ইত্যাদিতে। অধুনা কোন কোন বোগের চিকিৎসাতেও তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ ব্যবহারে যথেষ্ট সুফল পাওয়া গিয়াছে, যথা বস্তুর লিউকেমিয়াতে তেজস্ক্রিয় ফসফরাসের ( $^{32}\text{P}$ ) ব্যবহার, থাইরয়েড গ্রন্থিগত বোগে তেজস্ক্রিয় আয়োডিনের ( $^{131}\text{I}$ ) ব্যবহার, ক্যান্সারের চিকিৎসায় বেডিয়াম, বেডল ইত্যাদি হইতে প্রাপ্ত বিকীর্ণ ব্যবহার, ইত্যাদি।

### প্রশ্নমালা

1. পরমাণুর সংগঠক মূল কণিকাসমূহের অন্ততঃ দুইটির নাম উল্লেখ কর এবং উহাদের আবিষ্কারের ইতিহাস ও বিভিন্ন ধর্ম আলোচনা কর।

2. মিলিকান ইলেকট্রনের তড়িৎআধান ও ভরের অনুপাত কিভাবে নির্ণয় করেন তাহা বর্ণনা কর। এই মানের সহিত হাইড্রোজেন আয়নের উক্ত অনু-

পাতের মানের সম্পর্ক কিরূপ? এই পরিমাণ উভিকে একক ভিৎআধান বলা হয় কেন?

3. তেজস্ক্রিয়তা বলিতে কি বুঝায়? কোন খনিজ পদার্থ তেজস্ক্রিয় কিনা তাহা সহজ পরীক্ষা দ্বারা কিরূপে নির্ণয় করিবে?

4. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ:—(i) X-রশ্মি, (ii) তেজস্ক্রিয় বিভাজনের অর্ধ-আয়ুষ্কাল, (iii) তেজস্ক্রিয় সাম্যাবস্থা, (iv) তেজস্ক্রিয় আকরিকে লেডের পারমাণবিক ওজন, (v) অনুসরণ পদ্ধতি ও (vi) তেজস্ক্রিয় বর্ণাস্তর সূত্র।

5. কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা সম্পর্কে আলোচনা কর। আবিষ্কৃত তেজস্ক্রিয়তাব কয়েকটি উদাহরণ দাও এবং রাসায়নিক বিক্রিয়ার আভ্যন্তরীণ কলাকৌশল নির্ধারণে উহার প্রয়োগপদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা কর।

6. প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয়তা প্রায় অধিকাংশ ক্ষেত্রেই অপেক্ষাকৃত ভারী মৌল-সমূহের মধ্যে সীমাবদ্ধ কেন? অপেক্ষাকৃত হালকা মৌলসমূহের ক্ষেত্রে তেজস্ক্রিয়-প্রকৃতির অস্তিত্বের দুই একটি উদাহরণ দাও।

## সপ্তবিংশ অধ্যায়

### পরমাণুর নিউক্লিয়াস মডেল

### ( Nuclear Model of the Atom )

ডাল্টনীয় পরমাণুবাদের ক্রমবিবর্তন : গত শতাব্দীর শেষে ইলেক্ট্রন ও প্রোটন আবিষ্কারের পরবর্তী যুগে, বিশেষতঃ তেজস্ক্রিয় পদার্থ আবিষ্কারের পরিপ্রেক্ষিতে, বৈজ্ঞানিকগণ ডাল্টনীয় তত্ত্বের অণুর অবিভাজ্যতা সম্বন্ধীয় ধারণাব্যাপ্ত প্রভুলতা সম্বন্ধে নিশ্চিত হইলেন এবং অণুর গঠন সম্বন্ধে নানাপ্রকার পরীক্ষা নিরীক্ষা ও তাত্ত্বিক বিচারে প্রবৃত্ত হইলেন। এই ব্যাপারে দুইটি পরীক্ষা অত্যন্ত অর্থপূর্ণ ও ফলপ্রসূ হইয়াছিল ; যথা—

(১) পাতলা স্বর্ণপাতের মধ্য দিয়া আল্ফা-কণার বিক্ষেপণ—রাদারফোর্ডের তত্ত্বের আভাসে প্রণোদিত হইয়া, তাহাব ছাত্রের গাইগার ও মার্সডেন ( Geiger & Marsden ) এই পরীক্ষাটি পরিচালনা করেন।

(২) মোসলে'র এক্স-রে বর্ণালী—এই যুগান্তকারী পরীক্ষাটি চব্বিশ বৎসরের অসামান্য প্রতিভাবান যুবক মোসলে ( Moseley )—যিনি ইহার অল্প পরেই প্রথম মহাযুদ্ধের বলি হন—1913 সালে পরিচালনা করেন এবং নিউক্লিয়াসের আধান পরিমাপের একটি নিশ্চিত পথ নির্দেশ করেন। ইহা খুবই সমন্বয়পূর্ণ হইয়াছিল কারণ এই সময় রাদারফোর্ডের নিউক্লিয়াস পরমাণুর নবজাত ধারণা অনিশ্চিত পদক্ষেপে অগ্রসর হইতেছিল।

আমরা এই পরীক্ষাদুইটি সম্বন্ধে পরে আলোচনা করিব। এই সকল পরীক্ষা চলাকালীন তত্ত্বীয় স্তরে দ্রুত গতিবিবর্তন হইতে থাকে। উপরোক্ত আল্ফা-কণার বিচ্ছারণ পরীক্ষার ভিত্তিতে রাদারফোর্ড অণুর নিউক্লিয়াস মডেল প্রস্তাব করেন ( 1911 )। এই নিউক্লিয়াস মডেল পূর্বতন টমসনের পুডিং-এর মধ্যে কিস্মিস্ ( Plum in a plum pudding ) মডেলের স্থানান্তর করে ( পুডিংটি হইল পরমাণুর ধনাত্মক ( নেগেটিভ ) আধান এবং কিস্মিস্গুলি হইল তাহার ঋণাত্মক ( পজিটিভ ) আধান )। কিন্তু রাদারফোর্ডের নিউক্লিয়াস মডেল একটি আঙ্গিক ছবি মাত্র ; সুতরাং ইহা নূতন পথের দিশারী হইলেও ইহার ক্ষমতা খুবই সীমিত ছিল। দুই বৎসরের মধ্যে ( 1913 ) এক যুগান্তকারী

আলোড়ন আনেন ডচ ওলন্দাজ (Dutch) বৈজ্ঞানিক নীল্‌স্‌ বোহ্র (Niels Bohr)। তিনি প্লান্ক (Planck)-এর কোয়ান্টামবাদ হাইড্রোজেন অণুর উপর প্রয়োগ করেন এবং অতি সহজে একটি সমীকরণ প্রাপ্ত হন, যে সমীকরণ হাইড্রোজেনের জ্ঞাত সম্পূর্ণ আলোকবর্ণালী নির্ভুলভাবে নির্ধারণ করে এবং অজ্ঞাত বর্ণালী সম্বন্ধে সার্থক ভবিষ্যদ্বাণী করে। ইহার পরবর্তী এক দশক ধরিয়া বোহ্র-এর আণবিক ছবির ও তৎস্বের অনেকপ্রকার উন্নতি পরিকল্পিত হয় কিন্তু চিন্তাধারার ক্ষেত্রে মৌলিক পরিবর্তনের আভাস আনেন ফরাসী বৈজ্ঞানিক দ্য ব্রগ্‌লি (De Broglie, 1924) তাঁহার কণাবাদ ও ডেউ তৎস্বের একাত্ম-করণ দ্বারা। দ্য ব্রগ্‌লি একটি অতি সহজ অথচ যুগান্তকারী তত্ত্ব প্রস্তাব করিলেন যে, প্রত্যেক কণার সহিত একটি ডেউ অঙ্গাঙ্গীভাবে জড়িত, প্রকৃত প্রস্তাবে কণা ও ডেউ অভিন্ন, এবং ভরবেগ (momentum)  $p$ -এর সহিত একটি তরঙ্গ দৈর্ঘ্য  $\lambda$  জড়িত যাহাদের সম্পর্ক হইল—

$$\text{De Broglie relation : } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \dots \quad (27.1)$$

কয়েক বৎসরের মধ্যে দ্য ব্রগলির তত্ত্বীয় ধারণা ইলেকট্রন প্রবাহের (জড় পদার্থ) বিচ্ছুরণ (Diffraction)-এর (যাহা কেবল ডেউতে সম্ভব) পরীক্ষামূলক আবিষ্কার দ্বারা প্রমাণিত হইল। পারমাণবিক ও পরা-পারমাণবিক ক্ষেত্রে ডেউ-এর গুরুত্ব অনুধাবন করিয়া জার্মান বিজ্ঞানীদ্বয় হাইসেনবার্গ (Heisenberg) এবং শ্রোডিংগার (Schrodinger) ইহাকে নীতিগতভাবে সুসংবদ্ধ করেন। এই প্রয়োগই হইল wave mechanics বা quantum mechanics যাহা দ্বারা পারমাণবিক ক্ষেত্রে সুসংহতভাবে জ্ঞানলাভ সম্ভব হইয়াছে। অগ্রগতিব পথে সহায়ক হইয়াছিল আরও কয়েকটি সুগভীর তত্ত্ব যাহাদের গুরুত্ব ক্ষুদ্রান্তিম পারমাণবিক কণা, যথা ইলেকট্রন, ফোটোন, অণু, পরমাণু, ইত্যাদির ক্ষেত্রে ব্যাপক ও দূর্বীর অথচ সাধারণ অভিজ্ঞতাময় জগতে বিশেষ সম্ভাবনাময় নয়। এই তত্ত্বাবলীর মধ্যে বিশেষ উল্লেখযোগ্য হইল হাইসেনবার্গের অনিশ্চয়তা তত্ত্ব (Uncertainty Principle) এবং পাউলির পরাবর্জন নীতি (Pauli's exclusion principle)। তরঙ্গ বলবিদ্যার দ্বারা এইসকল তত্ত্বও অতি উচ্চস্তরের গণিতভিত্তিক এবং তত্ত্বীয় ভৌত-শাস্ত্রে (Theoretical Physics) অন্তর্গত। কিন্তু সৌভাগ্যক্রমে রাসায়নিক বিচার বিবেচনার জন্য কোয়ান্টাম গতিতত্ত্বগত সূক্ষ্ম গাণিতিক বিচারে না যাইয়াও ইহার বর্ণনামূলক অনেকপ্রকার সফল প্রয়োগ করা যায়। পরবর্তী আলোচনাদিতে আমরা এই বর্ণনাভিত্তিক পন্থাই অনুসরণ করিব।

পদার্থের সহিত সংঘর্ষে  $\alpha$ -কণিকা বিক্ষেপণ (Scattering of  $\alpha$ -particles by Matter) : পাতলা ধাতব পাতের মধ্য দিয়া  $\alpha$ -কণিকার নির্গমন সংক্রান্ত পরীক্ষা (1911) হইতে পরমাণুর অভ্যন্তরীণ গঠনের একটি সুস্পষ্ট চিত্র রাদারফোর্ড সর্বপ্রথম অনুধাবন করিলেন। এই পরীক্ষার দেখা যায় যে, পাতলা ধাতব পাতকে  $\alpha$ -কণিকা দ্বারা আঘাত করিলে অধিকাংশ  $\alpha$ -কণিকাই প্রায় অবিচ্যুতভাবে পাতটির মধ্য দিয়া বহির্গত হয়, কেবলমাত্র অতি সামান্য সংখ্যক  $\alpha$ -কণিকা আপন গতিপথ হইতে

অতি প্রবলভাবে বিচ্যুত হয়। ইহা 123 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে; এই চিত্রে কালো বিন্দুগুলি হইল ইলেকট্রন এবং সাদা বৃত্তটি হইল পরমাণুর কেন্দ্রীয় (ইহা অবশ্য প্রকৃতপক্ষে অনেক ক্ষুদ্রাকৃতি)। A ও C  $\alpha$ -কণিকা-দুইটির ক্ষেত্রে অতি সামান্য বিচ্যুতি ঘটে, কিন্তু B

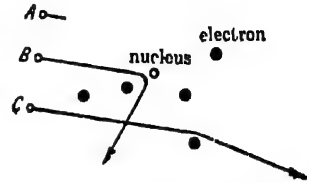


Fig. 123 -- পরমাণুর নিকট পাতের মধ্য দিয়া  $\alpha$ -কণিকার গমনপথ (কালো বিন্দুগুলি ইলেকট্রন ও বৃত্তটি কেন্দ্রীয়, দেখ অনুযায়ী নহে)।

কণিকাটি কেন্দ্রীয়ের সহিত প্রায় সরাসরি সংঘর্ষের ফলে নিজ গতিপথ হইতে অতিমাত্রায় বিচ্যুত হয়। 0.004 মি.মি. বেধবিশিষ্ট গে.ল্ড পাত লইয়া পরীক্ষা করিয়া দেখা গিয়াছে যে, মোটামুটিভাবে প্রায় 20,000-এর মধ্যে একটি  $\alpha$ -কণিকা  $90^\circ$  বা আরও বেশী কোণ পরিমাণ বিচ্যুত হয়।

তৎকালে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে, পরমাণুর ধনাত্মক তড়িৎআধান সম্ভবতঃ পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগ ব্যাপিয়া থাকে; কিন্তু এই ধারণার ভিত্তিতে  $\alpha$ -কণিকার এই প্রকার বিক্ষেপণ ব্যাখ্যা করা এতই অসম্ভব যে রাদারফোর্ডের ভাষায় বলিতে হয় : “.. as if you fired a 15-inch shell at a tissue paper and it came back and hit you.” এই পরীক্ষা হইতে রাদারফোর্ড এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, পরমাণুর কেন্দ্রস্থলে অতি ক্ষুদ্রায়তন ধনাত্মক তড়িৎ-আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীয়ের উপস্থিতি বাতীত পরমাণুর অবশিষ্ট সমগ্র অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা এবং এই কারণেই দ্রুতগতি  $\alpha$ -কণিকা (বা  $\beta$ -কণিকা) পরমাণুর মধ্য দিয়া প্রায় সম্পূর্ণ অবাধে বাহির হইয়া যায়। রাদারফোর্ড কেন্দ্রীয়ের তড়িৎ-আধানের একটি মোটামুটি পরিমাপ স্থির করিতেও সক্ষম হন। বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষার ভিত্তিতে শেষপর্যন্ত দেখা যায় যে, পরমাণু কেন্দ্রীয়ের তড়িৎআধান পর্যায়সারণীতেই পরমাণুটির ক্রমিক সংখ্যার সমান। এই ক্রমিক সংখ্যাকে পরবর্তীকালে পারমাণবিক সংখ্যা (Atomic Number) নামে অভিহিত করা হয়।

মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালী (X-ray Spectra of Elements) : 1913 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী মোসলে (Moseley) বিভিন্ন মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালীসংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষানিরীক্ষা দ্বারা পারমাণবিক সংখ্যার গুরুত্ব সর্বপ্রথম স্পষ্টভাবে প্রতিপন্ন করিতে সক্ষম হন। কোন নির্দিষ্ট মৌল দ্বারা তৈয়ারী অ্যাণ্টিক্যাথোডকে ক্যাথোডরশ্মি দ্বারা আঘাত করিলে যে এক্স-রশ্মি নির্গত হয় তাহার বর্ণালীতে মৌলটির বৈশিষ্ট্যসূচক সুনির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , ...,  $L\alpha$ ,  $L\beta$  ইত্যাদি, একাধিক বিভিন্ন রেখা লক্ষ্য করা যায়। মোসলে বহু বিভিন্ন মৌলের এক্স-রশ্মি

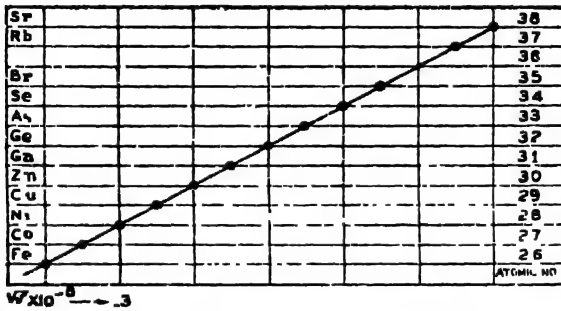


Fig 124—এক্স-বর্ণালী  $K\alpha$ -রেখা সম্পর্কিত মোসলের হক।

বর্ণালীর কয়েকটি বিশেষ বিশেষ রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্য পরিমাপ করেন এবং তিনি লক্ষ্য করেন যে, কোন নির্দিষ্ট রেখা, ধরা যাক,  $K\alpha$  রেখার কম্পাঙ্কের বর্গমূলকে মৌলের পারমাণবিক সংখ্যার সহিত বিন্দুপাত করিলে সরলরৈখিক রেখাচিত্র পাওয়া যায় (Fig. 124) কিন্তু উহাকে পারমাণবিক ওজনের সহিত বিন্দুপাত করিলে যে রেখা উৎপন্ন হয় তাহা অনির্দিষ্ট ঋণছাড়া ধরণের। মোসলে পরীক্ষালব্ধ ফলাফল নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করেন :

$$\text{মোসলে সমীকরণ : } \sqrt{\nu} = aZ - \beta \quad \dots \dots \dots (27.2)$$

এই সমীকরণে  $\nu$  হইল কোন নির্দিষ্ট রেখার কম্পাঙ্ক,  $Z$  মৌলটির পারমাণবিক সংখ্যা এবং  $a$  ও  $\beta$  দুইটি ধ্রুবক। সুতরাং, কোন অজ্ঞাত মৌলের এক্স-রশ্মি বর্ণালীর বিশিষ্ট রেখার তরঙ্গদৈর্ঘ্য নির্ণয় করিলে উপরোক্ত সমীকরণের সাহায্যে মৌলটির পারমাণবিক সংখ্যা জানা যাইতে পারে।

অপেক্ষাকৃত হালকা ধরণের কয়েকটি মৌলের ক্ষেত্রে পারমাণবিক সংখ্যার সহিত  $K\alpha$  রেখার কম্পাঙ্কের বর্গমূলের সরলরৈখিক রেখাচিত্র 124 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। এইরূপ ফলাফলের ভিত্তিতে মোসলে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, “পারমাণুর অবশ্যই এমন কোন মূলগত ধর্ম আছে যাহা পর্যায়ক্রমিক বিভিন্ন

পরমাণুর ক্ষেত্রে নিম্নমিত ভাবে বৃদ্ধি পায়। ইহা পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎআধান ব্যতীত অন্য কিছু হইতে পারে না।” কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা যে উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎ-আধানের সহিত অভিন্ন, মোসলে এইভাবে তাহা প্রতিপন্ন করেন।

**মোসলে পরীক্ষা ও পর্যায়সারণী :** মোসলের এই পরীক্ষা হইতে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, কোন মৌলের যে মূলগত বৈশিষ্ট্য দ্বারা উহার অন্ত্যন্ত সকল ধর্ম স্থিরীকৃত হয়, তাহা মৌলটির পারমাণবিক ওজন নহে, পরন্তু পারমাণবিক সংখ্যা, বাহা মৌলটির পরমাণুকেন্দ্রীনের তড়িৎআধানের সমান ; এবং মোসলে পরীক্ষা দ্বারা অতি সহজেই কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা নির্ণয় করা সম্ভব। পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপের পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন হইলেও উহাদের পারমাণবিক সংখ্যা অভিন্ন এবং অনুরূপভাবে, মোসলে পরীক্ষা দ্বারাই সর্বপ্রথম সুস্পষ্টভাবে প্রতিপন্ন করা গিয়াছে যে, বিরল মৃত্তিকা শ্রেণীর পরস্পর-অনুরূপ মৌলগুলি সুনির্দিষ্ট পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট পৃথক পৃথক সুনির্দিষ্ট মৌল, এবং এই ধরনের মৌলের মোট সংখ্যাও নির্ণয় করা সম্ভব হইয়াছে।

**পরমাণু ও কেন্দ্রীনের আকার (Size of the Atom and the Nucleus):** লিফাখিগণের পক্ষে পরমাণু ও পরমাণুকেন্দ্রীনের আকার সম্পর্কে একটি সুস্পষ্ট ধারণা থাকা বিশেষভাবে প্রয়োজন। পরমাণুর ব্যাস সাধারণতঃ 2 হইতে 5 Å (অ্যাংস্ট্রম) ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ সে. মি.}$ )। কেন্দ্রীনের ব্যাস ইহার মোটামুটিভাবে প্রায় দশ সহস্র ভাগের এক ভাগ মাত্র ( $10^{-4}$ ) এবং দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য পরমাণুর ব্যাস অপেক্ষা মোটামুটিভাবে প্রায় এক সহস্র গুণ অধিক।

একটি রূপকের সাহায্য লইলে উপরোক্ত তথ্যাদি হৃদয়ঙ্গম করা অপেক্ষাকৃত সহজ হইবে। যদি কোন পরমাণুর ব্যাসকে একটি ফুটবল খেলার মাঠের দৈর্ঘ্যের সমান কপে কল্পনা করা হয়, তাহা হইলে পরমাণুটির কেন্দ্রীনের প্রস্থচ্ছেদ মোটামুটিভাবে একটি অতি ক্ষুদ্র ফলের মত হইবে। এই পরিবর্তিত এককে প্রকাশ করিলে দৃশ্য আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য, বাহা প্রকৃতপক্ষে কয়েক শত মিলিমাইক্রন ( $\mu\text{m}$ ) মাত্র, তাহাকে কয়েক শত মাইল দীর্ঘ বলিয়া মনে হইবে।

উপরোক্ত তথ্যাদি তত্ত্বিতে পরমাণুকেন্দ্রীনের আপেক্ষিক আয়তন ও ঘনত্ব গণনা করিলে অতি বিস্ময়কর কয়েকটি তথ্য উদ্ঘাটিত হইবে। পরমাণুর জুলনার কেন্দ্রীনের ব্যাস যেহেতু মোটামুটিভাবে প্রায় দশ সহস্র ভাগের এক ভাগ মাত্র, অর্থাৎ  $10^{-4}$  গুণ, অতএব উহার আয়তন হইবে পরমাণুর আয়তনের প্রায়  $10^{-12}$  গুণ। অত্যাধিক বলা বাইতে পারে, কেন্দ্রীনের আয়তন পরমাণুর আয়তনের প্রায়  $10^{-12}$  গুণ, অর্থাৎ এক লক্ষ কোটি ভাগের এক ভাগ মাত্র; দৃষ্টব্য,



পরমাণুর অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা বলিয়া মনে করা বাইতে পারে এবং এই কারণে ইহাকে অনেক সময় সৌরমণ্ডলীর সহিত তুলনা করা হইয়া থাকে। কোন পরমাণুর কেন্দ্রীন যদি একটি ক্ষুদ্র-কলেব আকারের স্তায় হয়, তাহা হইলে পরমাণুটির আকার হইবে বৃহদাকাব গ্রাসাদের স্তায়, সমগ্র আয়তনের তুলনায় কেন্দ্রীনের আয়তন যে কত ক্ষুদ্র তাহা ইহা হইতে সহজেই উপলব্ধি করা বাইতে পারে। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, পরমাণুকেন্দ্রীন ইলেকট্রন অপেক্ষাও ক্ষুদ্র।

পরমাণুর সমগ্র ভর বেহেতু উহার কেন্দ্রীনে নিবদ্ধ, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, পরমাণুর তুলনায় কেন্দ্রীন প্রায়  $10^{11}$  গুণ বেশী ভারী, ইহাকে আমাদের পবিচিত সাধারণ এককে রূপান্তরিত করিলে আমরা পাই কেন্দ্রীনের ঘনত্ব প্রায়  $10^{11}$  গ্রাম/সি.সি. অর্থাৎ প্রতি সি.সি. আয়তনের ওজন প্রায় কয়েক মিলিয়ন টন। আপাতদৃষ্টিতে ইহা অতি নিশ্চয়ব বলিয়া মনে হইলেও উল্লেখ করা বাইতে পারে যে, কোন কোন তারকা, যথা সিরিয়াস (Sirius) অত্যধিক তাপমাত্রা হেতু অধিকাংশ পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বিচ্যুত হইবার ফলে প্লাজমা অবস্থা প্রাপ্ত হয় এবং ইহার কলে উহার গড় ঘনত্ব প্রতি ঘন ইঞ্চিতে এক টনেরও অধিক (৫৮০ পৃষ্ঠা জটীবা)। নবাবিকৃত রেডিও তায়কামলি (Pulsar) ইহা অপেক্ষা এক মিলিয়ন-গুণ ভারী।

রাদারফোর্ড কল্পিত পরমাণুর কেন্দ্রীন ঘটিত মডেল (Rutherford's Nuclear Atom Model) : পদার্থ কর্তৃক  $\alpha$ -রশ্মি বিক্ষেপণ সংক্রান্ত রাদারফোর্ড



Fig 125—লর্ড রাদারফোর্ড (1871-1937)

ও তাঁহার সহযোগীদের পরীক্ষা হইতে স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, পরমাণুর কেন্দ্রে ধনাত্মক তড়িৎ আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীনের উপস্থিতি বাতীত পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগ সম্পূর্ণ ফাঁকা। এই পরীক্ষার ভিত্তিতে রাদারফোর্ড 1911 খ্রীষ্টাব্দে এই মতবাদ প্রকাশ করেন যে, যে-কোন পরমাণু দুইটি অংশের সমবাস্তে গঠিত—পরমাণুর মোট আয়তনের অতি নগণ্য ভগ্নাংশ অধিকার করিয়া আছে অতি ক্ষুদ্রাকৃতি কিন্তু অত্যন্ত ভারী ধনাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীন, এবং কেন্দ্রীন বহিঃস্থ

অংশে আছে এমন সংখ্যক ইলেকট্রন যাহার কলে পরমাণুটি সামগ্রিকভাবে তড়িৎ-প্রাশম হইয়া থাকে।

ভৎকালে বিজ্ঞানীদের ধারণা ছিল যে পরমাণু-কেন্দ্রীয় ইলেকট্রন ও প্রোটনের সমবায় গঠিত। কিন্তু পরবর্তীকালে নিউট্রন আবিষ্কারের পর বিভিন্ন তাত্ত্বিক ও পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে ক্রমে ক্রমে স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে থাকে যে কেন্দ্রীয়ে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই ; কেন্দ্রীয়ে ইলেকট্রনের অস্তিত্বের বিপরীতে অতি সহজ যুক্তি এই যে, ইলেকট্রনের আয়তন কেন্দ্রীয়ে আয়তন অপেক্ষা অনেক বেশী। অবশ্য, আপাত দৃষ্টিতে ইহা নিতান্ত বিস্ময়কর বলিয়া মনে হইতে পারে যে, কেন্দ্রীয়ে ইলেকট্রনের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকিলেও কেন্দ্রীয় ইলেকট্রন বিমুক্ত হইতে পারে ( $\beta$ -রশ্মি), অথবা উহা ইলেকট্রন শোষণ করিতেও পারে ( $K$ -গ্রহণ :  $K$ - Capture)। সুতরাং, বাদারফোর্ডের ধারণা অনুসারে পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠন নিম্নরূপ :

পরমাণু-কেন্দ্রীয় : (i) পরমাণু-কেন্দ্রীয় ধনাত্মক তড়িৎযুক্ত এবং উহা প্রোটন ও নিউট্রনের সমবায় গঠিত।

(ii) কোন পরমাণু-কেন্দ্রীয়ে প্রোটনের সংখ্যা উহার পারমাণবিক সংখ্যার সমান, অর্থাৎ কেন্দ্রীয়ে ধনাত্মক তড়িৎআধান পারমাণবিক সংখ্যা  $Z$ -এর সমান।

(iii) কেন্দ্রীয়ে প্রোটন ও নিউট্রনের মোট সংখ্যা পারমাণবিক ভর-সংখ্যা,  $A$ -এর সমান, অর্থাৎ  $A = N + Z$

কেন্দ্রীয় বহিঃস্থ অংশ : (i) যে কোন পরমাণুর কেন্দ্রীয়-বহিঃস্থ অংশে কিছু সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে।

(ii) এই ইলেকট্রন সংখ্যা কেন্দ্রীয়ে ধনাত্মক তড়িৎআধান ( $Z$ ), অর্থাৎ প্রোটন সংখ্যার সমান।

সুতরাং,  $N = A - Z$  ; ইলেকট্রন সংখ্যা =  $Z$  ... ... (27.3)

যেখানে  $N$  = নিউট্রন সংখ্যা ;  $A$  = পারমাণবিক ভর সংখ্যা ; এবং  $Z$  = পারমাণবিক সংখ্যা।

কয়েকটি মৌলের ক্ষেত্রে পরমাণুর এইরূপ আভ্যন্তরীণ গঠন নিম্নলিখিত তালিকায় ও 126 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

মৌল	সংকেত	পরমাণবিক সংখ্যা Z	পারমাণবিক ভর ও ভর সংখ্যা (A)	কেলীনহ		কেলীন-বহিঃস্থ ইলেকট্রনের সংখ্যা, Z
				প্রোটনের সংখ্যা, Z	নিউট্রনের সংখ্যা, N = A - Z	
হাইড্রোজেন	${}^1_1\text{H}$	1	1.008(1)	1	0	1
হিলিয়াম	${}^2_2\text{He}$	2	4.003(4)	2	2	2
লিথিয়াম	${}^3_3\text{Li}$	3	6.941(7)	3	4	3
কার্বন	${}^{12}_6\text{C}$	6	12.011(12)	6	6	6
নাইট্রোজেন	${}^{14}_7\text{N}$	7	14.007(14)	7	7	7
অক্সিজেন	${}^{16}_8\text{O}$	8	15.999(16)	8	8	8
ক্লোরিন	${}^{35}_{17}\text{Cl}^{35}$	17	35.00(35)	17	18	17
"	${}^{37}_{17}\text{Cl}^{37}$	17	37.00(37)	17	20	17

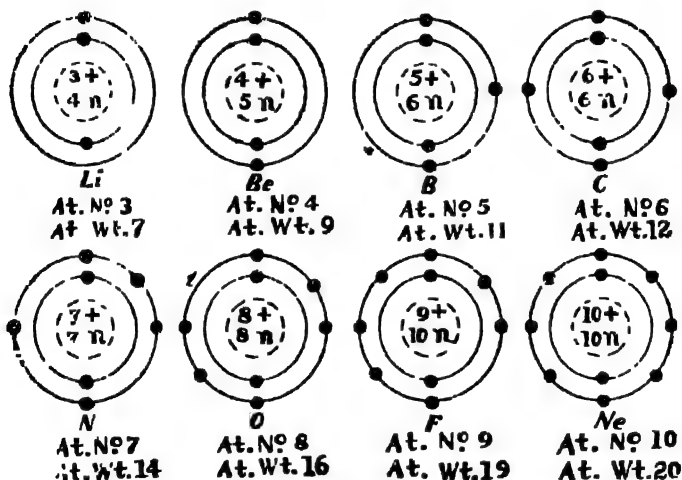


Fig. 126—পর্যায়সারণীর প্রথম পর্যায়ে পরমাণুব গঠন।

হাইড্রোজেন পরমাণুর বোহর মডেল (Bohr Model of the Hydrogen Atom) : ভরুণ বিজ্ঞানী বোহর বাদারফোর্ড

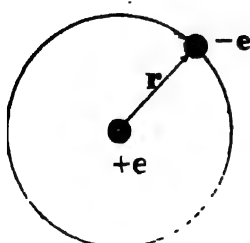


Fig. 127—হাইড্রোজেন পরমাণুব বোহর (Bohr) মডেল

মডেলের অনুরূপ মডেলের ভিত্তিতে হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালী গণনা করিতে অসামান্য সফলতা অর্জন করিয়াছিলেন। তাহার গণনা পদ্ধতি বেশ সহজ ও সরল। এই পরমাণুটিতে একটি ইলেকট্রন একটি প্রোটনের চতুর্দিকে সুনির্দিষ্ট কক্ষপথে আবর্তন করে (Fig. 127)। ক্লাসিকাল তড়িৎ-চৌম্বকীয় তত্ত্ব অনুসারে ইহা অসম্ভব, কারণ এইরূপ আবর্তন ইলেকট্রনটির উপর ত্বরণ (acceleration)-এর

অস্তিত্ব ভিন্ন সম্ভব নয় এবং এই প্রকার ত্বরণ (acceleration) থাকিলেই ইলেক্ট্রনটি তড়িৎ-চৌম্বকীয় শক্তি বিকিরণ করিবে। ইহার ফলে ইলেক্ট্রনটি বৃত্তাকার (spiral) পথে ঘুরিবে ও শেষ পর্যন্ত যথেষ্ট শক্তি বিকিরণ করিয়া কেল্ট্রনে আপতিত হইবে। বোহ্র এই ক্লাসিকাল ভিত্তি গ্রাহ্যের মধ্যে আনিলেন না। তিনি অনুমান করিলেন যে, এমন অনেক কক্ষপথ আছে যে কক্ষপথে আবর্তনকালে ইলেক্ট্রন শক্তি বিকিরণ করে না। এইরূপ কক্ষপথের নাম স্থায়ী কক্ষপথ (Stationary Orbit)। কেবলমাত্র সেই সকল কক্ষপথই স্থায়ী যাচাদের কৌণিক ভরবেগ (angular momentum) প্ল্যাঙ্ক-এব কোয়ান্টাম সূত্র মানিয়া চলে, অর্থাৎ যে-সকল কক্ষপথে আবর্তনকালে ইলেক্ট্রনের কৌণিক ভরবেগ  $h/2\pi$ -এর কোন পূর্ণ গুণিতক হইবে ( $h =$  প্ল্যাঙ্কের ধ্রুবক)।

$$\text{অর্থাৎ, স্থায়ীকৃত কোয়ান্টাম সূত্র : } m v r = n \frac{h}{2\pi} \quad \dots (27.4)$$

এই সমীকরণে  $m v r$  হইল ক্লাসিকাল গতিবিদ্যা অনুসারে ঘূর্ণায়মান বস্তুর কৌণিক ভরবেগ ( $m =$  ভর,  $v =$  বেগ,  $r =$  ব্যাসার্ধ এবং  $n =$  পূর্ণসংখ্যা)। অবশ্যই ঘূর্ণায়মান বস্তু মাঝেই নিম্নলিখিত সত্য পূরণ করিবে :—

অভিকেন্দ্রিক বল (Centripetal force)      অপকেন্দ্রিক বল (Centrifugal force)

$$\therefore \text{কুলম্বিক আকর্ষণ, } \frac{e^2}{r^2} = \text{যান্ত্রিক বল, } \frac{m v^2}{r} \quad \dots \dots (27.5)$$

উপরের সমীকরণ দুটি হইতে  $v$  অপনয়ন করিলে পাওয়া যায় :—

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad \dots \dots (27.6)$$

কেপ্লারের সর্বাপেক্ষা নিকটতম স্থায়ী কক্ষপথের ব্যাসার্ধ ( $r_0$ ) উপরোক্ত সমীকরণে  $n = 1$  বসাইয়া পাওয়া যায়—

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

$r_0$ -এব এই মান গ্যাসের গতিতত্ত্ব হইতে প্রাপ্ত মানের খুবই কাছাকাছি।

কোন নির্দিষ্ট স্থায়ী কক্ষপথে আবর্তনশীল ইলেক্ট্রনের শক্তিকে বলি হয় ঐ কক্ষপথের শক্তি স্তর (Energy Level)। পরমাণু হইতে শক্তি বিকিরণ কেবল তখনই সম্ভব যখন ইলেক্ট্রন কোন উচ্চতর শক্তি স্তর  $E_2$  হইতে কোন নিম্নতর শক্তি স্তর  $E_1$ -তে নামিয়া আসে, এবং এই বিকিরিত শক্তির কম্পাঙ্ক আইনফাইন সমীকরণ দ্বারা স্থিরীকৃত হয় ;  $E_2 - E_1 = h\nu$  (৬৮৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। সুতরাং

প্রত্যেক শক্তিস্তরের শক্তি গণনা করা দরকার। শক্তি দুই প্রকার, স্থিতির (Potential) শক্তি,  $E_p$  ও গতির (Kinetic) শক্তি,  $E_k$ ।

$$\therefore E = E_k + E_p$$

(27.5) নং সমীকরণ হইতে  $v^2$ -এর মান ব্যবহার করিলে,  $E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}e^2/r$  এবং কুলম্বীয় সূত্র হইতে  $E_p$ -এর মান,  $F_p = -e^2/r$  পাওয়া যায়।

$$\therefore E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2me^4}{h^2}$$

সুতরাং হাইড্রোজেন বর্ণালীর কম্পাঙ্ক,  $\nu$  নীচের সমীকরণ হইতে পাওয়া যাইবে—

$$\frac{E_2}{h} - \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} = R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (27.7)$$

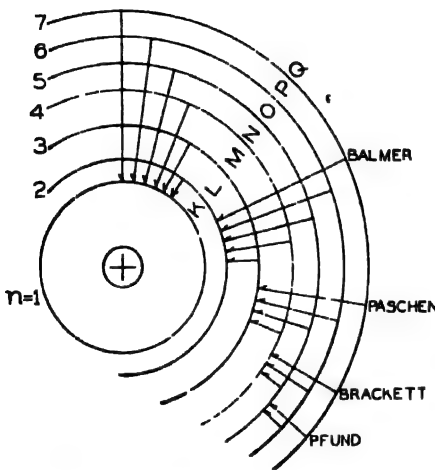


Fig. 158—হাইড্রোজেন বর্ণালীর বিভিন্ন পর্যায় (Series)-এর উৎপত্তি

হাইড্রোজেন বর্ণালীর দুইটি পর্যায় তখন জ্ঞাত ছিল (Balmer Series এবং Lyman Series)। 27.7 সমীকরণে  $n_2 = 1$  এবং  $n_1 = 2, 3, 4, \dots$  ইত্যাদি বসাইলে Lyman Series পাওয়া যায় এবং  $n_2 = 2$  এবং  $n_1 = 3, 4, 5$  ইত্যাদি বসাইলে Balmer Series পাওয়া যায়। সর্বাপেক্ষা, অতীতপূর্ব এবং আশাভীত সাফল্য হইয়াছিল রাইডবার্গ ধ্রুবকের (Rydberg Constant) তদ্বীর্ণ গণনা। বোহরের 27.7 নং সমীকরণ অনুসারে—

$$\text{Rydberg Constant, } R = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} \quad \dots \quad (27.8)$$

এই সমীকরণে  $m$ ,  $e$  ও  $h$ -এর জ্ঞাত মান বসাইলে  $R$ -এর মান পাওয়া যায়  $109,737 \text{ cm}^{-1}$  এবং পরীক্ষালব্ধ মান হইল  $109,677,581 \text{ cm}^{-1}$ । তদ্বীর্ণ গণনার সহিত পরীক্ষালব্ধ মানের এই প্রকার আশাভীত সঙ্গতির ফলে বোহরের তত্ত্ব এক যুগান্তকারী অগ্রগতি বলিয়া স্বীকৃতি লাভ করিয়াছিল।

পরবর্তীকালে রাদারফোর্ড-বোহর মডেলের পরিবর্তন (Later Extension of the Rutherford-Bohr Model): হাইড্রোজেন বর্ণালীর বিভিন্ন বৈশিষ্ট্য ব্যাখ্যায় বোহর তত্ত্বের উল্লেখযোগ্য সাফল্য সত্ত্বেও পরবর্তীকালে এই তত্ত্বের কিছু কিছু গুরুত্বপূর্ণ পরিবর্তনের প্রয়োজন অনুভূত হয়। সামারফেল্ড গোলাকার কক্ষপথের পরিবর্তে বৃত্তাভাষ কক্ষপথ (elliptical orbits) এবং একটি কোয়ান্টাম সংখ্যার বদলে দুইটি কোয়ান্টাম সংখ্যা ( $n$  এবং  $k$ ) প্রবর্তন করেন এবং অগ্রাঙ্ক কয়েকটি গাণিতিক উন্নতির পথ দেখান। কিন্তু তাহা সত্ত্বেও সাফল্য খুবই সীমিত থাকে এবং ইহাদের প্রসারিত করিয়া সর্বব্যাপী প্রয়োগের সম্ভাবনা খুঁজিয়া পাওয়া যায় নাই। এই পুরাতন কোয়ান্টাম তত্ত্বে একটি মূলগত ত্রুটি হইল এই যে, ইহা একটি দ্বিমাত্রিক মডেল এবং তাহাব ফলে ইহা পরমাণুর জ্যামিতিক বৈশিষ্ট্য ব্যাখ্যা করিতে অসমর্থ। উপরন্তু এই তত্ত্বে মধ্য কোয়ান্টাম সংখ্যার প্রবর্তন কোন নীতিগত সম্ভাব্যতা দ্বারা সৃষ্ট হয় নাই। এই সমস্ত ত্রুটি অপসারণ করিতে সমর্থ হন শ্রুডিংগার এবং হাইসেনবার্গ কোয়ান্টাম বলবিদ্যা ও তরঙ্গ বলবিদ্যা (quantum mechanics and wave mechanics) প্রয়োগ করিয়া। এই তত্ত্বে বর্ণনামূলক দিক আমরা আলোচনা করিব।

**ইলেকট্রন ও তরঙ্গ তত্ত্ব:** ইলেকট্রনকে বর্তমানে কোন সুনির্দিষ্ট কক্ষপথে আবর্তনশীল একটি কণিকামাত্র রূপে গণ্য করা হয় না; ইহাকে কখনও কণিকা রূপে, কখনও বা পরমাণুর সমগ্র অভ্যন্তরভাগব্যাপী কোন তরঙ্গ রূপে গণ্য করা হয়। ইলেকট্রনের কণিকা-তরঙ্গের এইরূপ দ্বৈত প্রকৃতি গাণিতিক পদ্ধতির সাহায্যে সহজেই প্রকাশ করা যাইতে পারে, কিন্তু গণিতের সহায়তা ব্যতীত ইহা শুধু মাত্র ভাষা দ্বারা প্রকাশ করা অত্যন্ত সুকঠিন। যাহাই হউক, রসায়ন বিজ্ঞানের বিচারে ইলেকট্রনকে সাধারণভাবে কেঞ্জীনের চতুষ্পার্শ্বে ব্যাপ্ত ঋণাত্মক তড়িৎ-মেঘ-রূপে কল্পনা করা যাইতে পারে। এই ইলেকট্রন-মেঘের ঋণাত্মক তড়িৎ পরমাণুর অভ্যন্তরে সকল স্থানে সমভাবে বিস্তৃত নহে; কেঞ্জীনে হইতে যে যে দূরত্বে উহার মান সর্বাধিক (অর্থাৎ, ইলেকট্রন-মেঘের তড়িৎআধান-ঘনত্ব যে যে দূরত্বে সর্বাধিক হইবার সম্ভাব্যতা সবচেয়ে বেশী) তাহা বোহর তত্ত্বের ‘স্থায়ী’ কক্ষপথগুলির ব্যাসার্ধের সহিত এক ও অভিন্ন। পরমাণুকে কোয়ান্টাম বলবিদ্যার ভিত্তিতে ব্যাখ্যা করিলে হাইসেনবার্গ অনিশ্চয়তা নীতি (Heisenberg's Uncertainty Principle) অনুসারে ইলেকট্রনের সুনির্দিষ্ট অবস্থান সম্পর্কে অনিশ্চয়তার উদ্ভব ঘটে, এবং ইলেকট্রনকে কেঞ্জীনের চতুষ্পার্শ্বে ব্যাপ্ত ঋণাত্মক তড়িৎ-মেঘ রূপে কল্পনা করা ইহারই অবশ্যজ্ঞাবী পরিণতি।

এই ধারণা অনুযায়ী, হাইড্রোজেন পরমাণুকে একটিমাত্র ইলেকট্রনের গোলাকার

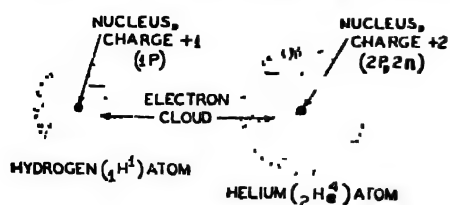


Fig 129.—H ও He পরমাণু

তড়িৎ-মেঘে নিমজ্জিত একটি প্রোটিন কপে কল্পনা করা বাইতে পারে। অনুক্রমভাবে, হিলিয়াম পরমাণুকে বিপরীত দিকে ঘূর্ণ্যমান দুই ইলেকট্রনের তড়িৎ-মেঘে নিমজ্জিত দুই আধানযুক্ত একটি কেন্দ্রীয়রূপে গণ্য করা

যাইতে পারে। ইচ্ছা 129 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে ; এই চিত্রে ইলেকট্রন কক্ষক-কে (electron orbital) গোলাকার ইলেকট্রন-মেঘরূপে (তড়িৎআধান-ঘনত্বের বন্টনপ্রকৃতি দেখানো হয় নাই) এবং পরমাণু কেন্দ্রীয়রূপে একটি বিন্দুরূপে প্রকাশ করা হইয়াছে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, ন্যূনতম শক্তিবিশিষ্ট অবস্থায় (ground state) হাইড্রোজেন পরমাণু গোলাকার প্রাতিসম, কিন্তু বোহ্র মডেলটিতে হাইড্রোজেন পরমাণুকে দ্বিমাত্রিক সমতলীয় রূপে কল্পনা করা হইয়াছিল।

বিভিন্ন খোলক (Shell) ও উপ-খোলক (Sub-shell) এ ইলেকট্রনের বিস্তারঃ পারমাণবিক গঠন সম্পর্কে তবঙ্গ বলবিদ্যার পযোগে প্রাপ্ত কয়েকটি মূল নীতির ভিত্তিতে পরমাণুর অভ্যন্তরে ইলেকট্রন সমূহের বিস্তার সংশ্লিষ্ট নির্ধারণ করা যাইতে পারে। এই নীতিগুলি সংক্ষিপ্তভাবে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

(i) খোলক (Shell) —যে কোন পরমাণুর ইলেকট্রনসমূহ বিভিন্ন শক্তিস্তরে বিস্তৃত থাকে : এই শক্তিস্তরগুলিকে সংযোজনভাবে খোলক (Shell) বলা হয়। প্রত্যেক খোলককে একটি কোয়ান্টাম সংখ্যা  $n$  (পূর্ণ সংখ্যা) দ্বারা সূচিত করা হয়। কেন্দ্রীয় সর্বনিম্ন খোলক-কে বলা হয় K-shell ( $n = 1$ ) এবং দ্বিতীয়টিকে L-shell ( $n = 2$ ), তৃতীয়টিকে M-shell ( $n = 3$ ) ইত্যাদি নাম দেওয়া হয়। ইচ্ছা স্বতঃসিদ্ধ যে, যে কক্ষপথের কোয়ান্টাঃ সংখ্যা যত বেশী, সেই কক্ষপথে অবস্থানকালে ইলেকট্রনের শক্তিও তত বেশী।

(ii) উপ-খোলক (Sub-Shell) — প্রত্যেক খোলক (Shell)-এ একাধিক উপ-খোলক (Sub-Shell) থাকিতে পারে, যতাদের অপর একটি কোয়ান্টাম সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। এই কোয়ান্টাম সংখ্যার নাম কৌণিক ভরবেগ কোয়ান্টাম সংখ্যা ( $l$ )। এই কোয়ান্টাম সংখ্যার চিহ্ন হইল  $l$  এবং উহা ইলেকট্রন কক্ষকের আকৃতি নির্দেশ করে। কোয়ান্টাম বলবিদ্যা হইতে নির্দেশিত হয় যে,  $l$ -এর মান 0 হইতে  $n - 1$  পর্যন্ত পূর্ণসংখ্যা হইবে অর্থাৎ প্রত্যেক Shell-এ  $n$ -

এর সমান সংখ্যক উপ-খোলক (Sub-shell) থাকিবে।  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  উপখোলকগুলিকে যথাক্রমে  $s, p, d, f, \dots$  দ্বারা সাংকেতিক প্রকাশ করা হয়। সুতরাং প্রতিটি উপ-খোলককে সুনির্দিষ্টভাবে চিহ্নিত করিতে দুইটি সংখ্যা প্রয়োজন, একটি  $n$ -এর জন্য ও অপরটি  $l$ -এর জন্য। সুতরাং,

1s	উপখোলক বলিলে বুঝিতে হইবে প্রথম খোলকের $(n=1)$ প্রথম উপ-খোলক ;
3p	,, ,, ,, ,, তৃতীয় খোলকের $(n=3)$ দ্বিতীয় ,, ;
4d	,, ,, ,, ,, চতুর্থ খোলকের $(n=4)$ তৃতীয় ,, ;
	ইত্যাদি ইত্যাদি

(iii) উপ-খোলকের শক্তিস্তর বিভাগ—প্রত্যেকটি উপ-খোলক আবার কক্ষক (Orbital) নামে অভিহিত একাধিক বিভিন্ন শক্তিস্তরে বিভক্ত : প্রত্যেকটি শক্তিস্তর চৌম্বকীয় কোয়ান্টাম সংখ্যা  $m$  নামে তৃতীয় আর এক প্রকার কোয়ান্টাম সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।  $m$ -এর মান  $-l$  হইতে  $+l$  পর্যন্ত যে-কোন পূর্ণ সংখ্যা হইতে পারে। অর্থাৎ  $s$ -Sub-shell-এ একটি ;  $p$ -Sub-shell-এ তিনটি  $d$ -Sub-shell-এ পাঁচটি, ইত্যাদি কক্ষক থাকিবে (Table প্রদেয়া)।

(iv) কক্ষক (Orbital) :—কোয়ান্টাম বলবিদ্যাঘটিত বাহ্যিক অনুযায়ী, কোন ইলেকট্রন পরমাণুর অভ্যন্তরে যে স্থান অধিকার করে তাটাকে বলা হয় কক্ষক। প্রত্যেক কক্ষক কোন সুনির্দিষ্ট শক্তিস্তর নির্দেশ করে। প্রতি কক্ষকে বিপরীত দিকে ঘূর্ণমান দুইটি মাত্র ইলেকট্রনের অস্তিত্ব সম্ভবপর যাহাদের একটির ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যার মান  $=\frac{1}{2}$  ও অপরটির  $=\frac{1}{2}$ । সুতরাং কক্ষক বলিতে  $n, l$  ও  $m$  এর সুনির্দিষ্ট মানবিশিষ্ট কোন নির্দিষ্ট শক্তিস্তরকে বুঝায়। চৌম্বকীয় কোয়ান্টাম সংখ্যাজনিত পার্থক্যকে অগ্রাহ্য করিয়া কক্ষকগুলিকে সাধারণতঃ  $1s, 2s, 3s, 3p, 4d$ , ইত্যাদি সংকেত দ্বারা পৰ্যায়কভাবে প্রকাশ করা হয়। কোন কক্ষকে কয়টি ইলেকট্রন আছে তাহা কক্ষকটির চিহ্নের উপরের দিকে দক্ষিণ কোণে লেখা হয়—যথা,  $3d^{10}$  অর্থে বুঝায় যে,  $3d$  কক্ষকগুলিতে দশটি ইলেকট্রন আছে (অর্থাৎ পাঁচটি  $3d$  কক্ষক সম্পূর্ণরূপে সম্পূর্ণ)।

(v) ইলেকট্রন বিস্তার নির্ধারণের পাউলির পরাবর্জন নীতি (Pauli's Exclusion Principle) নামে পরিচিত একটি মূল নীতির গুরুত্ব সর্বাধিক। এই নীতি অনুসারে, কোন পরমাণুতে কোন দুইটি ইলেকট্রনের চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যাই পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন হওয়া অসম্ভব।



খোলক (Shell)-এর ইলেকট্রন ধারণ-ক্ষমতা—যেহেতু প্রত্যেক খোলকে কয়টি উপ-খোলক আছে, প্রত্যেক উপ-খোলকে কয়টি কক্ষক আছে, এবং প্রত্যেক কক্ষকের মাত্র দুইটি বিপরীত ঘূর্ণ্যমান ইলেকট্রন ধারণের ক্ষমতা আছে—ইহা কোয়ান্টাম বলবিদ্যা দ্বারা জানা আছে, সুতরাং প্রত্যেক খোলকের ইলেকট্রন বিস্তার ও ধারণ ক্ষমতা আমরা সহজেই গণনা করিতে পারি। অবশ্য পাউলির পরাবর্জন নীতির পরিপ্রেক্ষিতেই এই গণনা সম্ভব। এইকপ গণনা নিয়ে তালিকাভুক্ত করা হইয়াছে।

### কোয়ান্টাম সংখ্যা এবং কক্ষক ও ইলেকট্রন-ধারণ ক্ষমতা

প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যা, $n$	খোলক উপ-খোলক (Sub-Shell) সংখ্যা = কোয়ান্টাম সংখ্যা, $n$	খোলক সংকেত (Shell designation)	বক্ষক সংখ্যা (No of Orbitals)	সম্পাদিত ইলেকট্রন ধারণ-ক্ষমতা	
				সংকেত	সংখ্যা $= 2n^2$
প্রথম খোলক (K-shell) $n=1$	1 ( $l=0$ )	1s	s-1	1s <sup>2</sup>	2
দ্বিতীয় খোলক (L-shell) $n=2$	2 $l=0, 1$	2s 2p	s-1, p-3	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	8
তৃতীয় খোলক (M-shell) $n=3$	3 $l=0, 1, 2$	3s 3p 3d	s-1 p-3, d-5	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	18
চতুর্থ খোলক (N-shell) $n=4$	4 $l=0, 1, 2, 3$	4s 4p 4d 4f	s-1, p-3 d-5, f-7	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup>	32

পরমাণুর ইলেকট্রন বিস্তার (Electronic Structure of Atoms) : পূর্বোক্ত তালিকার প্রত্যেক উপ-খোলক ও উহার সংগঠক বিভিন্ন কক্ষকের যে সর্বাধিক ইলেকট্রন-ধারণক্ষমতা দেওয়া হইয়াছে তাহার ভিত্তিতে বিভিন্ন পৰমাণু, বিশেষতঃ অপেক্ষাকৃত হালকা মৌলসমূহের পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিস্তার সহজেই নির্ধারণ করা যাইতে পারে। ৫৮৫ পৃষ্ঠার তালিকায় 1 হইতে 50 পারমাণবিক সংখ্যাবিশিষ্ট মৌলসমূহের ইলেকট্রনীয় বিস্তার দেখানো হইয়াছে। মৌলগুলির বর্ণালীসংক্রান্ত বিভিন্ন পরীক্ষামূলক তথ্যাদির ভিত্তিতে এইরূপ বিস্তার স্থির করা হইয়াছে এবং লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ইহা পূর্বোক্ত তালিকার সহিত সঙ্গতিপূর্ণ। হাইড্রোজেন (পারমাণবিক সংখ্যা 1) হইতে আর্গন (পারমাণবিক সংখ্যা 18) পর্যন্ত মৌলগুলির বিস্তারভঙ্গী অভ্যন্তর সহজ ; পারমাণবিক সংখ্যা ক্রমশঃ বৃদ্ধি পাইবার সঙ্গে সঙ্গে সর্ববহিঃস্থ কক্ষকে পর্যায়ক্রমিকভাবে একটি করিয়া ইলেকট্রন

যুক্ত হইতে থাকে এবং এইভাবে আর্গনের ইলেকট্রনীয় বিগ্ৰাস দাঁড়ায়  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ । এই প্রসঙ্গে পু: *iv* (পর্যায় সারণী) দ্রষ্টব্য।

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	
1 H	1														1s Full
2 He	2														
3 Li		2													2s Full
4 Be		2													
5 B		2	1												
6 C		2	2												
7 N		2	3												
8 O		2	4												
9 F		2	5												
10 Ne		2	6												2p Full
11 Na			8	1											3s Full
12 Mg			8	2											
13 Al			8	2	1										
14 Si			8	2	2										
15 P			8	2	3										
16 S			8	2	4										
17 Cl			8	2	5										
18 Ar			8	2	6										3p Full
19 K			8		8	1	1								4s Full
20 Ca			8		8	2	2								
21 Sc			8		8	3	3								
22 Ti			8		8	4	4								
23 V			8		8	5	5								
24 Cr			8		8	6	6								
25 Mn			8		8	7	7								
26 Fe			8		8	8	8								
27 Co			8		8	9	9								
28 Ni			8		8	10	10								
29 Cu			8		8	10	10								3d Full
30 Zn			8		8	10	10								
31 Ga			8		18		12	1							
32 Ge			8		18		12	2							
33 As			8		18		12	3							
34 Se			8		18		12	4							
35 Br			8		18		12	5							
36 Kr			8		18		12	6							4p Full
37 Rb			8		18		18				1				5s Full
38 Sr			8		18		18				2				
39 Y			8		18		18				2				
40 Zr			8		18		18				2				
41 Nb			8		18		18				2				
42 Mo			8		18		18				2				
43 Tc			8		18		18				2				
44 Ru			8		18		18				2				
45 Rh			8		18		18				2				
46 Pd			8		18		18				2				
47 Ag			8		18		18				2				
48 Cd			8		18		18				2				4d Full
49 In			8		18		18				2	1			
50 Sn			8		18		18				2	2			

Fig. 130—পরমাণুর ইলেকট্রন বিগ্ৰাস (Ground State)

আর্গনের পর হইতে কিছুটা জটিলতার উদ্ভব ঘটে।  $3d$  ও  $4s$  কক্ষকদ্বয়ের মধ্যে শেষোক্তটি যেহেতু অপেক্ষাকৃত নিম্নতর শক্তিস্তর, সেইহেতু পরবর্তী মৌল পটালিসিয়ার (পারমাণবিক সংখ্যা 19) উনবিংশতিম ইলেকট্রনটি ফাঁকা  $3d$  কক্ষকের পরিবর্তে  $4s$  কক্ষকটি অধিকার করে। পরবর্তী মৌল ক্যালসিয়ামের

ক্ষেত্রেও এই একই ধারা বজায় থাকে ; অতিরিক্ত ইলেকট্রনটি ফাঁকা  $3d$  কক্ষকের পরিবর্তে  $4s$  কক্ষকে স্থান গ্রহণ করে ; সুতরাং,  $\text{Ca} = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2$ ।

অন্তঃস্থ স্তর ফাঁকা রাখিয়া বহিঃস্থ স্তর অধিকৃত হইবার এই প্রবণতার (যথা,  $3d$  কক্ষকের পূর্বেই  $4s$  কক্ষক অধিকার) ফলে এক আকর্ষণীয় অবস্থার উদ্ভব ঘটে। ক্যালসিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিতাস যদিও... $4s^2$ । কিন্তু উহার পরবর্তী মৌল স্ক্যান্ডিয়াম—যাহার ইলেকট্রন সংখ্যা ক্যালসিয়াম অপেক্ষা এক বেশী—তাহার বিতাস কিন্তু  $4s^2 4p^1$  নহে ; স্ক্যান্ডিয়াম হইতে ইলেকট্রনের পুনবিতাস ঘটিতে শুরু করে এবং অন্তঃস্থ অনধিকৃত  $3d$  কক্ষকগুলি ক্রমশঃ অধিকৃত হইতে থাকে এবং স্ক্যান্ডিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিতাস দাঁড়ায়  $3d^1 4s^2$ । তথাকথিত আয়রণ সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে [স্ক্যান্ডিয়াম (21) হইতে কপার (29) পর্যন্ত] এইভাবে অন্তঃস্থ  $3d$  কক্ষকটি ক্রমশঃ অধিকৃত হইতে থাকে ; অবশেষে কপার (I)-এ উপন্যত হইবার পর  $3d$  কক্ষকটি সম্পূর্ণ সম্পৃক্ত হয় ( $3d^{10}$ )। Sc হইতে Cu পর্যন্ত মৌলগুলিকে এই কারণে প্রথম সন্ধিগত মৌল বলা হয়, প্রকৃতপক্ষে, যে-সকল মৌলের অন্তঃস্থ  $d$ -স্তর কেবলমাত্র আংশিক পূর্ণ তাহাদের বলা হয় সন্ধিগত মৌল। পর্যায়সারণীতে তিনটি  $d$ -সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর ( $d$ -Transition elements) আন্তঃলক্ষ্য করা যায় (i) পৃষ্ঠায় পর্যায়সারণীর বিস্তৃত রূপটি দ্রষ্টব্য) এবং একটি সম্পূর্ণ ও একটি অসম্পূর্ণ অন্তরস্থ সন্ধিমৌলবলা (Inner Transition elements) আছে।

### পারমাণবিক সংখ্যা ও আইসোটোপ

(Atomic Number and Isotopes)

পারমাণবিক সংখ্যা (Atomic Number) : পারমাণবিক সংখ্যা বলিতে পূর্বে পর্যায়সারণীতে মৌলগুলির অবস্থানভিত্তিক ক্রমিক সংখ্যাকে বুঝানো হইত। পরমাণুর আভ্যন্তরীণ গঠনপদ্ধতি আবিষ্কারের পর লক্ষ্য করা গিয়াছে যে, কোন পরমাণুর এই ক্রমিক সংখ্যাটি উহার বেক্সট্রনের ভিৎসিআধানের সহিত অভিন্ন। সুতরাং, পারমাণবিক সংখ্যার আধুনিক সংজ্ঞা নিম্নরূপ : কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা উহার পরমাণুকেন্দ্রীনে যত একক ধনাত্মক ভিৎসি আধান আছে তাহার সমান ; সুতরাং উহা পর্যায়সারণীতে মৌলটির ক্রমিক সংখ্যারও সমান। হাইড্রোজেনের পারমাণবিক সংখ্যা হইল এক, হিলিয়ামের দুই, লিথিয়ামের তিন, বেরিলিয়ামের চার, ইত্যাদি। সহজেই বুঝা যায় যে, কোন মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা উহার পরমাণুকেন্দ্রীনের প্রোটন সংখ্যা, অথবা কেন্দ্রীবহিঃস্থ ইলেকট্রন সংখ্যার সমান।

এক্স-রশ্মি ও পারমাণবিক সংখ্যা ( পৃ: ৫৭৪ দ্রষ্টব্য )

পর্যায়সারণী ও পারমাণবিক সংখ্যা ( পৃ: ৫৪৬ দ্রষ্টব্য )

**বিশেষ দ্রষ্টব্য :** পারমাণবিক সংখ্যা (Z) পরমাণুমধ্যস্থ কেন্দ্রীণে অবস্থিত প্রোটনের সংখ্যার অন্তর্গতই সমান, কিন্তু পারমাণবিক ভর-সংখ্যা (A) প্রোটন ও নিউট্রনের মোট সংখ্যার সমান, অর্থাৎ  $A = Z + N$ ।

**আইসোটোপ (Isotopes) :** একই মৌলের যে সকল বিভিন্ন প্রকার পরমাণুর পারমাণবিক ভর বিভিন্ন, কিন্তু কেন্দ্রীণের তড়িৎ-আধানের মান একই, তাহাদের বলা হয় আইসোটোপ ('আইসো' অর্থে অভিন্ন এবং 'টোপোস' অর্থে স্থান)। একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপেব ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মাদি পৰস্পর প্রায় অভিন্ন। যেহেতু কোন মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপসমূহের পারমাণবিক সংখ্যা, অর্থাৎ কেন্দ্রীণের তড়িৎআধানের মান অভিন্ন, এই কারণে পর্যায়সারণীতে উহাবা একই স্থান অধিকার করে।

প্রায় সকল মৌলেরই একাধিক আইসোটোপ বর্তমান; অবশ্য ইচাব অল্প কয়েকটি ব্যতিক্রম আছে, যথা ফ্লুরোবিন। আইসোটোপসমূহকে মোটামুটিভাবে দুইটি শ্রেণীতে বিভক্ত করা যাইতে পারে, যথা—

(i) প্রাকৃতিক—(i) অ-তেজস্ক্রিয় ও (ii) তেজস্ক্রিয়। কয়েকটি সুপরিচিত উদাহরণ নচে তালিকাভুক্ত করা হইল।

এবং 'ii' কৃত্রিম অর্থাৎ পরীক্ষাগারের সাংগৃহীত, তেজস্ক্রিয় (পৃ: ৫৮৭ দ্রষ্টব্য)।

কোন	প্রকৃতিতে $C^{12}$ — (93.9%), $C^{13}$ — 1.1%, এবং অতি সামান্য মাত্রায় তেজস্ক্রিয় $C^{14}$ — যাটার কলামে অতি পুর্বাতন কাঠ সাংগ্রহে বয়স নির্ধারণ সম্ভব (পৃ: ৫৮৫)—বর্তমান।
অক্সিজেন	$O^{16}$ , $O^{17}$ (0.01%) এবং $O^{18}$ (0.02%)।
ক্লোরিন	$Cl^{35}$ এবং $Cl^{37}$ প্রায় সম-পরিমাণে।
লেড (Pb)	$Pb^{207}$ এবং $Pb^{208}$ (পৃ: ৫৮২, ৫৮৬) এবং RaB, Ra D (পৃ: ৫৮১)।
ইউরেনিয়াম	$U^{235}$ এবং $U^{238}$ (পৃ: ৫৮০, ৫৮৫)।
পটাশিয়াম	$K^{39}$ এবং তেজস্ক্রিয় $K^{40}$ (পৃ: ৫৮১)।

**আইসোটোপের ব্যবহার ও প্রয়োগ (Uses and Applications of Isotopes) :** এই বিষয়ে পূর্বের আলোচনা করা হইয়াছে (৫৮৭ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

**আইসো-বার (Isobar) :** দুইটি বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ভর-সংখ্যা যদি এক হয় তাহাদিগকে আইসোবার (Iso—এক, Bar—ওজন) বলা হয়। ইহা সহজেই বোধগম্য হয় যে,  $\beta$ -রশ্মি বিকীরণ-করিলে আইসোবারের সৃষ্টি হয়। লক্ষণীয় যে, isobar শব্দটি অন্য অর্থেও ব্যবহার হয় (পৃঃ ৬ ; Fig 2)।

**আইসোটোপের পারমাণবিক গঠন (Atomic Structure of Isotopes):** একই মৌলের বিভিন্ন আইসোটোপসমূহের পারমাণবিক সংখ্যা, অর্থাৎ কেল্লীনের ভাঙেআধানের মান অভিন্ন। যেহেতু কেল্লীনের ভাঙেআধানের মূল কারণ হইল প্রোটনের উপস্থিতি, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, একই মৌলের সকল আইসোটোপেরই পরমাণুকেল্লীনে প্রোটনের সংখ্যা (%) সমান, কিন্তু নিউট্রনের সংখ্যা (N) বিভিন্ন। অবশ্য কোন নির্দিষ্ট মৌলের সকল আইসোটোপেব বেজ্জান-বহিঃস্থ অংশের গঠন পবম্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন। অক্সিজেন (পারমাণবিক সংখ্যা, 8)-এর 16, 17 ও 18 ভর-সংখ্যা বিশিষ্ট তিনটি আইসোটোপের পারমাণবিক গঠন নিয়ে প্রদত্ত হইল :

কেল্লীন	কেল্লীন-বহিঃস্থ অংশ
অক্সিজেন (16) :— 8টি প্রোটন+8টি নিউট্রন	2 ; 6- 8টি ইলেকট্রন
অক্সিজেন (17) :— 8টি প্রোটন+9টি নিউট্রন	2 ; 6- 8টি ইলেকট্রন
অক্সিজেন (18) :— 8টি প্রোটন+10টি নিউট্রন	2 ; 6- 8টি ইলেকট্রন

**হাইড্রোজেন আইসোটোপ (Isotopes of Hydrogen) :** হাইড্রোজেনের তিনটি আইসোটোপ আছে : উহাদের ভর-সংখ্যা যথাক্রমে 1, 2 ও 3 (131 নং চিত্র)। এই আইসোটোপগুলি বিশেষ নাম ও সংবেত দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। যে আইসোটোপের ভরসংখ্যা 2 তাকে বলা হয় ভারী হাইড্রোজেন বা ডিউটেৰিয়াম

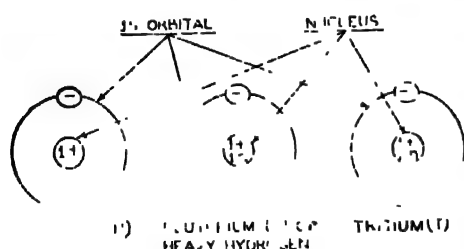


Fig 131—হাইড্রোজেনের তিনটি আইসোটোপ

(Deuterium) (ইহাৰ সংকেত হইল D) এবং 3 ভরসংখ্যা

বিশিষ্ট আইসোটোপটিকে বলা হয় ট্রিটিয়াম বা ট্রিশিয়াম (T)। ডিউটেৰিয়ামের অকৃতম প্রধান উৎস হইল সাধারণ জল (পরবর্তী বিভাগের (গ) অংশ দ্রষ্টব্য)।

ভারী হাইড্রোজেনের পারমাণবিক গঠন সাধারণ হাইড্রোজেনের অনুরূপ ; একমাত্র পার্থক্য এই যে, ভারী হাইড্রোজেনের কেল্লীনে প্রোটন বাতীত একটি

নিউট্রনেরও অস্তিত্ব আছে। ৩ ভর-সংখ্যাবিশিষ্ট ট্রিটিয়াম আইসোটোপটি তেজস্ক্রিয় (অর্ধ-আয়ুষ্কাল প্রায় ১২.৫ বৎসর) এবং উহা কৃত্রিমভাবে প্রস্তুত করা হয়। ডয়টেরিয়াম ও ট্রিটিয়াম হইতে পার্থক্য বুঝাইবার জন্য সাধারণ হাইড্রোজেনকে (H) অনেক সময় বলা হয় প্রোটিয়াম (Protium)।

**আইসোটোপ পৃথগীকরণ (Separation of Isotopes) :** একই মৌলের সকল আইসোটোপের রাসায়নিক ও ভৌত ধর্ম যেহেতু পরস্পর প্রায় অভিন্ন, অতএব আইসোটোপ পৃথগীকরণের যাবতীয় পদ্ধতি অবশ্যই উহাদের ধর্মের অতি সামান্য পার্থক্যের উপর নির্ভরশীল হইতে হইবে। সাধারণতঃ যে ধর্মটি এই উদ্দেশ্যে প্রায়শঃই ব্যবহৃত হয় তাহা হইল বিভিন্ন পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ব্যাপন ক্রিয়া (অর্থাৎ, কোন ধরণের পরিবহন সংক্রান্ত ধর্ম, Transport property)। সহজেই বুঝা যায় যে, বিভিন্ন আইসোটোপের এইরূপ ধর্মের পার্থক্য অতি স্বল্প হওয়ার দরুন এই ধরণের যে-কোন পদ্ধতিরই ব্যবহারিক কার্যকারিতা সাধারণতঃ যথেষ্ট কম হইয়া থাকে। অবশ্য, পৃথগীকরণ প্রক্রিয়াকে যদি ক্যাসকেড নীতির (Cascade Principle) ভিত্তিতে পর্যায়ক্রমিক বহুসংখ্যক ধাপে এমনভাবে নিষ্পন্ন করা হয়, স্বাধাতে কোন একটি ধাপে প্রাপ্ত আইসোটোপ-মিশ্রণকে পরবর্তী ধাপে প্রারম্ভিক মিশ্রণ রূপে ব্যবহার করা হয়, তাহা হইলে প্রক্রিয়ার কার্যকারিতা যথেষ্ট বৃদ্ধি পায়, কোন কোন ক্ষেত্রে পৃথগীকরণ প্রক্রিয়াতে কয়েক সহস্রাধিক পর্যায়ক্রমিক ধাপ থাকে। ইহা অনেকটা আংশিক পাতনক্রিয়ার সাহায্যে খুব কাছাকাছি ক্ষুদ্রতরঙ্গবিশিষ্ট দুইটি তরলের পৃথগীকরণের অনুরূপ। আইসোটোপ পৃথগীকরণের উদ্দেশ্যে সাধারণতঃ যে সকল পদ্ধতি সমধিক প্রচলিত তাহা নিয়ে সংক্ষেপে আলোচিত হইল :

(ক) গ্যাসীয় পরিব্যাপন পদ্ধতি—পরমাণু বোমা ও পারমাণবিক চুল্লী নির্মাণে  $U^{235}$  প্রয়োজন (৫২৪ পৃষ্ঠা)। কিন্তু সাধারণ ইউরেনিয়ামে এই আইসোটোপটি শতকরা মাত্র ০.৭ ভাগ থাকে; সুতরাং উহার শতকরা ভাগ বৃদ্ধি করা প্রয়োজন। সাধারণতঃ এই উদ্দেশ্যে  $UF_6$  বাষ্পের আংশিক ব্যাপনক্রিয়ার সাহায্য লওয়া হয়। যেহেতু  $U^{235}F_6$  ও  $U^{238}F_6$ -এর ব্যাপনহারের পার্থক্য নিতান্তই স্বল্প (গ্রাহাম সূত্র অনুযায়ী), অতএব এই প্রায় নগণ্য পার্থক্যকেই ক্যাসকেড নীতির ভিত্তিতে বহুগুণ বর্ধিত করিয়া উভয় আইসোটোপের যথেষ্ট সূক্ষ্ম পৃথগীকরণ করা সম্ভব হয়।

(খ) তাপীয় পরিব্যাপন পদ্ধতি—এই পদ্ধতিটি নীতিগতভাবে গ্যাসীয় ব্যাপন পদ্ধতির অনুরূপ, কিন্তু উহাদের পার্থক্য এই যে, এই ক্ষেত্রে একটি স্তরের

বিভিন্ন অংশে ভাপমাত্রার পার্থক্য সৃষ্টি করিবার ফলে স্তম্ভটির বিভিন্ন অংশে আইসোটোপগুলির গাঢ়ত্বের অসমতা সৃষ্টি হয় এবং এই স্বল্প পার্থক্যই উহাদের পৃথগীকরণ উদ্দেশ্যে ব্যবহৃত হইয়া থাকে।

(গ) আংশিক তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতি—ভারী হাইড্রোজেন সমন্বিত জলকে বলা হয় ভারী জল ( $D_2O$ ), কারণ উহা সাধারণ জল অপেক্ষা প্রায় দশ শতাংশ বেশী ভারী এবং উহাদের অনেক ভৌত ধর্ম পরস্পর বিভিন্ন (যথা, ভারী জলের তিম্যংক ও স্ফুটনাংক যথাক্রমে  $3.8^\circ C$  ও  $101.4^\circ C$ , ইত্যাদি)। সাধারণ জলে শতকরা প্রায় ০.২ ভাগ ভারী জল মিশ্রিত থাকে এবং ওয়াশবর্ন ও ইউরে (Washburn and Urey, 1932) আংশিক তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতি দ্বারা সাধারণ জল হইতে ভারী জল পৃথক করিতে সক্ষম হন। আজকাল এই পদ্ধতি দ্বারা প্রতিদিন কয়েক টন পরিমাণ ভারী জল প্রস্তুত করা হয়।

নিকেল অথবা নিকেল ও আয়রন ধাতব তড়িৎদ্বার ব্যবহাব করিয়া ০.৫ মোলার সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড দ্রবণের তড়িৎবিশ্লেষণ করা হয় যতক্ষণ না দ্রবণটির আয়তন ত্রাস পাইয়া প্রাথমিক আয়তনের প্রায় এক-দশমাংশ হয়। এই দ্রবণটিকে কার্বন ডাইঅক্সাইড দ্বারা প্রশমিত করিয়া অত্যধিক পাতিত করা হয়, এবং পাতিত তবলে পাতনের পূর্বকাল কিছু পরিমাণ দ্রবণ যুক্ত করিয়া উৎপন্ন দ্রবণের গাঢ়ত্ব ০.৫ মোলার করিয়া পুনরায় তড়িৎবিশ্লেষণ করা হয়। এই প্রক্রিয়া পরায়ক্রমিকভাবে সাত বার নিষ্পন্ন করিলে শতকরা প্রায় ৯৯.৬ ভাগ বিশুদ্ধ ভারী জল পাওয়া যায়। ভারী জলের তড়িৎবিশ্লেষণে ভারী হাইড্রোজেন (অর্থাৎ, ডয়টেরিয়াম) উৎপন্ন হয়।

(ঘ) ভর স্পেকট্রোগ্রাফ পদ্ধতি—ভর স্পেকট্রোগ্রাফ (৫৪০ পৃষ্ঠা) যেহেতু বিভিন্ন আইসোটোপকে পৃথক করে, অতএব উহাদের সংগ্রহ করিবার উপযুক্ত ব্যবস্থা করিলে এই পদ্ধতি দ্বারা যথেষ্ট কার্যকরীভাবে আইসোটোপ পৃথগীকরণ সম্ভব।

(ঙ) আইসোটোপ বিনিময় পদ্ধতি—উপরোক্ত সকল পদ্ধতিগুলিই আইসোটোপসমূহের ভৌত ধর্মের পার্থক্যের উপর নির্ভরশীল, কিন্তু এই পদ্ধতিটির মূল ভিত্তি হইল বিভিন্ন আইসোটোপের রাসায়নিক ধর্মের অতি স্বল্প পার্থক্য। ক্যান্ডেড্ নীতির ভিত্তিতে পরিচালনা করিলে এই পদ্ধতিটি অবলম্বনে বহু বিভিন্ন মোলের আইসোটোপ যথেষ্ট কার্যকরীভাবে পৃথক করা সম্ভব।

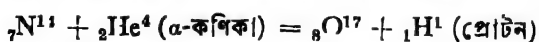
(চ) লেজার বিম (Laser Beam) পদ্ধতি—সর্বাধুনিক পদ্ধতি হইল কম্পাংক পরিবর্তনযোগ্য লেজার রশ্মি ব্যবহার করিয়া একটি আইসোটোপ-সমৃদ্ধ যৌগকে আলোক রাসায়নিক উপায়ে বিভাজিত করা (অথ আইসোটোপ-

ঘটিত যৌগগুলিকে বিভাজিত না কৰিয়া)। বিভাজনের পৰ বাসায়নিক উপায়ে অবশ্য ইঙ্গিত আইসোটোপটিকে পৃথক কৰিতে হইবে।

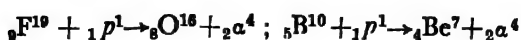
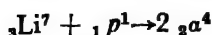
## নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়া ॥ নিউক্লিয়াৰ শক্তি

নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়া; মৌলের পারম্পরিক রূপান্তর (Nuclear Reactions, Transmutation of Elements): মধ্যযুগ, এমন কি তাঁহাৰ পৰবৰ্তীকালো অনেক প্ৰাচীন বসায়নবিজ্ঞানী বিশেষভাৱে সচেতন হন বিভিন্ন মৌলের পারম্পরিক রূপান্তর ঘটাইতে, বিশেষতঃ মাৰকাৰি বা লেডকে সোনাৰূপে কপান্তৰিত কৰিতে। কিন্তু খুব স্বাভাবিক কাৰণেই এই জাতীয় সকল প্ৰচেষ্টাই সম্পূৰ্ণ ব্যৰ্থতাৰ পৰ্যবসিত হয়। বসায়নবিদগণ ক্ৰমে ক্ৰমে উপলব্ধি কৰিতে সক্ষম হন যে মৌলেৰ পাৰম্পৰিক রূপান্তর সম্পূৰ্ণ অসম্ভৱ, এবং এই কাৰণে ঊনবিংশ শতাব্দীৰ শেষভাগে যখন প্ৰথম আৱিষ্কৃত হয় যে তেজস্ক্ৰিয়তা ধৰ্ম প্ৰকৃতপক্ষে একটা মৌলেৰ অপৰ মৌলে রূপান্তর, তখন বিজ্ঞানীমহলে যথেষ্ট আলোড়ন সৃষ্টি হয়; তেজস্ক্ৰিয় বেৰিয়াম ধাৰে ধাৰে অপৰ ইটি মৌল হিলিয়াম ও রেডনে রূপান্তৰিত হইতেছে, এই অভাৱিত বিশ্বাসকৰ তথ্যে বিজ্ঞানীৱা চমকিত হন। অবশ্য, মৌলেৰ এইরূপ পাৰম্পৰিক রূপান্তর স্বাভাবিক প্ৰাকৃতিক নিয়মে স্বতঃস্ফূৰ্তভাবেই ঘটিতেছে এবং ইহাকে কোনভাবেই নিয়ন্ত্ৰণ কৰা সম্ভৱ নহে। বসায়নাগাৰে কৃত্ৰিমভাবে মৌলেৰ পারম্পরিক রূপান্তর ইহাৰ বহু পৰবৰ্তী ঘটনা।

কৃত্ৰিমভাবে নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়া ঘটাইতে সৰ্বপ্ৰথম সক্ষম হন বিজ্ঞানী ৱাদাৱ-ফোৰ্ড (1918); নাইট্ৰোজেনকে আল্ফা কণিকা দ্বাৰা আঘাত কৰিলে লক্ষ্য কৰা যায় যে অক্সিজেন পৰমাণু ( ${}^{14}_7\text{O}$ ) উৎপন্ন হয় এবং ৱাদাৱফোৰ্ড অনুমান কৰেন যে নিম্নলিখিত নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়াৰ ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে:

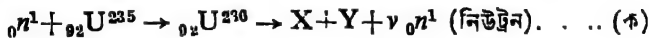


ইহাৰ পৰ বিজ্ঞানীৱা চেষ্টা কৰেন বিভিন্ন পৰমাণুকে পৰীক্ষাগাৰে উৎপন্ন আৰু উচ্চশক্তিসম্পন্ন কণিকা দ্বাৰা আঘাত কৰিয়া নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়া ঘটাইতে। 1932 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী কক্ৰফ্ট ও ওয়ালটন (Cockroft and Walton) উচ্চ শক্তিসম্পন্ন প্ৰোটন দ্বাৰা Li, B ও F-কে আঘাত কৰিয়া এইরূপ নিউক্লিয়াৰ বিক্ৰিয়া ঘটাইতে সৰ্বপ্ৰথম সক্ষম হন। যে প্ৰকাৰ নিউক্লিয়াৰ রূপান্তর ঘটে তাঁহা নিম্নলিখিত সমীকরণেৰ সাহায্যে দেখানো হইয়াছে:





নিউক্লিয়ার বিভাজন—পরমাণু বোমা—নিউক্লিয়ার চুল্লী (Nuclear fission. Atom Bomb. Nuclear Reactor) : ইতিপূর্বে (৬১২ পৃষ্ঠা) যে-সকল নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে, তাহাদের প্রত্যেকটির ক্ষেত্রেই আঘাতকারী কণিকার প্রভাবে একটি কেন্দ্রীয় অপর বেঙ্গীনে কণান্তরিত হইতেছে এবং সাধারণতঃ অপর কোন নূতন কণিকা বিমুক্ত হইতেছে। 1932 খ্রীষ্টাব্দে হাফ্‌ন ও স্ট্রাসমান (Hahn and Strassmann) নিউক্লিয়ার বিভাজন নামে এক ভিন্ন ধরনের নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া আবিষ্কার করেন, এই ক্ষেত্রে ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াসকে নিউট্রন দ্বারা আঘাত করিবার ফলে অপেক্ষাকৃত হাল্কা ধরনের একাধিক মৌল উৎপন্ন হয়। ইউরেনিয়ামের নিউক্লিয়ার বিভাজনে একটি নিউট্রন প্রথমে ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াস বর্ডুক গৃহীত হয় এবং এই অস্থাবরী নিউক্লিয়াসটি অভ্যন্তরীণ দুইটি অপেক্ষাকৃত হাল্কা নিউক্লিয়াসে বিভাজিত হয় এবং একাধিক (গড় বিচারে মোটামুটিভাবে তিনটি) অতি দ্রুতগতি নিউট্রনের উদ্ভব ঘটে। দেখা গিয়াছে যে,  $U^{235}$ -এর এইরূপ নিউক্লিয়ার বিভাজনে মন্থরগতি নিউট্রন অভ্যন্তর উপযোগী, এবং অপেক্ষাকৃত হাল্কা। যে দুইটি নিউক্লিয়াস উৎপন্ন হয় তাহারা নিজেরাই তেজস্ক্রিয় বলিয়া উহাদের পর্যায়ক্রমিক তেজস্ক্রিয় বিয়োজনের ফলে বহু বিভিন্ন নিউক্লিয়াসের উৎপত্তি ঘটে।  $U^{235}$ -এর নিউক্লিয়ার বিভাজন প্রক্রিয়া সাধারণভাবে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



এখানে X ও Y মৌল দুইটির পারমাণবিক ভর ইউরেনিয়াম অপেক্ষা অনেক

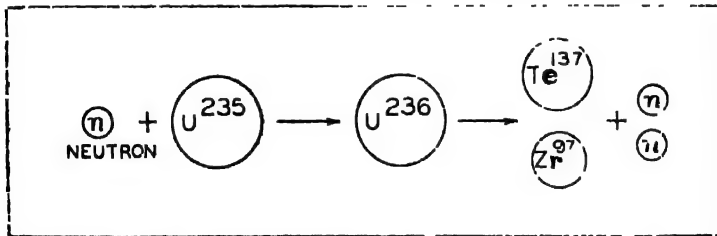


Fig. 132—পরমাণু বোমার মূল নীতি (নিউক্লিয়ার বিভাজন)

কম এবং পরস্পর প্রায় সমান। এই ধরনের একটি বিভাজন প্রক্রিয়া 132 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে এবং নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে :



উৎপন্ন আইসোটোপগুলি অস্থায়ী প্রকৃতির বলিয়া উহার  $\beta$ -রশ্মি নির্গত করে এবং অপর কোন ভিন্ন মৌলে পরিবর্তিত হয়।

নিউক্লিয়ার বিভাজন সম্পর্কে দুইটি বিষয় বিশেষভাবে লক্ষণীয়। প্রথমতঃ, এইক্ষেত্রে এই একই বিক্রিয়াতে নিউট্রন ব্যয়িত হয় এবং বিক্রিয়ার শেষে উহা পুনরায় বিমুক্ত হয়; সুতরাং, উপযুক্ত পারিপার্শ্বিক অবস্থায় স্বয়ংক্রিয় নিউক্লিয়ার-শৃঙ্খল-বিক্রিয়া ঘটিতে পারে এবং বিশেষ অবস্থায় প্রচণ্ড বিস্ফোরণও ঘটানো যাইতে পারে। দ্বিতীয়তঃ, বিভাজন প্রক্রিয়ায় সর্বদাই কিছু পরিমাণ ভর লোপ পায়; যথা, (খ) বিক্রিয়াটিতে উৎপন্ন নিউক্লিয়াসগুলির মোট ভর বিকারক নিউক্লিয়াস-সমূহের মোট ভব অপেক্ষা শতকরা প্রায় এক ভাগ কম। এই পরিমাণ ভর আইনস্টাইন সমীকরণ ( $E=mc^2$ ) অনুযায়ী শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। নিউক্লিয়ার-বিভাজন বিক্রিয়ায় অতি বিপুল পরিমাণ শক্তির উদ্ভব ঘটে; 100 টন কয়লার দহনে যে তাপ উৎপন্ন হয় এক পাউণ্ড  $U^{235}$ -এর নিউক্লিয়ার বিভাজনে তদপেক্ষাও বেশী তাপ পাওয়া যায়।

এই নীতিব ভিত্তিতে বিভাজনক্ষম বিভিন্ন পদার্থ পরমাণু বোমা ও নিউক্লিয়ার চুল্লী নির্মাণে ব্যবহার করা হয়। এই বিষয়ে নিয়ে আলোচনা করা হইল।

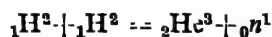
পরমাণু বোমাঃ 1915 খ্রীষ্টাব্দে জাপানের উপর সর্বপ্রথম যে পরমাণু বোমা বর্ষণ করা হইয়াছিল, তাহা - স্বরগতি নিউট্রনের প্রভাবে সংঘটিত নিউক্লিয়ার বিভাজন দ্বারা ভিত্তিতে তৈয়ারী। যথেষ্ট ভাগ  $U^{235}$ -যুক্ত কোন ক্ষুদ্র ইউরেনিয়াম খণ্ডের আয়তন কে ন নির্দিষ্ট 'সংকট আকার'-এ (Critical size) না পৌঁছানো পর্যন্ত উহাকে নিউট্রন দ্বারা আঘাত করিলে কোনরূপ বিস্ফোরণ ঘটে না, কারণ খণ্ডটি যথেষ্ট ক্ষুদ্রাকৃতি হওয়ার ফলে অধিকাংশ নিউট্রনই ইউরেনিয়াম নিউক্লিয়াসকে আঘাত করিবার কোনবাপ সুযোগ পায় না এবং ইউরেনিয়াম খণ্ড হইতে নিক্ষেপ হইয়া যায়। পরমাণু বোমাতে  $U^{235}$ -এর দুইটি ক্ষুদ্র খণ্ডকে সহসা এমন ভাবে জুড়িয়া দেওয়া হয় যাহাতে মিলিত খণ্ডটির আকার 'সংকট আকার' অপেক্ষা অধিক হয়। ইউরেনিয়ামের এইরূপ বৃহৎ খণ্ডে একটি নিউক্লিয়াসের বিভাজনে উৎপন্ন নিউট্রনগুলি খণ্ডটি হইতে নিক্ষেপ হইবার পূর্বে অপর কোন নিউক্লিয়াসের বিভাজন ঘটাইতে সমর্থ হয়। এইরূপ শৃঙ্খল বিক্রিয়া আরম্ভ হইবার ফলে নিউট্রনের সংখ্যা অতি দ্রুত বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং অবশেষে প্রচণ্ড বিস্ফোরণ ঘটিয়া বিপুল পরিমাণ শক্তি বিমুক্ত হয়।

নিউক্লিয়ার চুল্লীঃ নিউক্লিয়ার চুল্লীতে উপরোক্ত বিক্রিয়াটিকে এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করা হয় যাহাতে বিক্রিয়ার বিমুক্ত শক্তিকে কোন ব্যবহারিক উদ্দেশ্যে প্রয়োগ করা সম্ভব হয়। এইক্ষেত্রে যথেষ্ট ভাগ  $U^{235}$ -যুক্ত বহুসংখ্যক ইউরেনিয়াম দণ্ডকে কোন উপযুক্ত মডারেটর, যথা গ্রাফাইট বা ভারী জলের ( $D_2O$ ) সংস্পর্শে

স্বাধা হয়। নিউক্লিয়ার বিভাজন প্রক্রিয়ায় উৎপন্ন অতি উচ্চশক্তিসম্পন্ন নিউট্রনগুলি মডারেটর দ্বারা মন্দীভূত হয়, এবং এইরূপ মন্থরগতি ভাগীর নিউট্রনই নিউক্লিয়ার বিভাজন ঘটাইতে সর্বাধিক উপযোগী। ইহা ব্যতীত আর থাকে গ্রাফাইট বা ক্যাডমিয়াম নির্মিত কয়েকটি নিয়ন্ত্রক দণ্ড (যাহাদের পরমাণুর নিউট্রন অধিগ্রহণের ক্ষমতা যথেষ্ট বেশী)। এই দণ্ডগুলি উপযুক্ত যান্ত্রিক ব্যবস্থায় প্রয়োজনানুযায়ী স্বয়ংক্রিয়ভাবে ভিতরে প্রবেশ করিয়া বা বাহির হইয়া আসিয়া নিউট্রনের মাত্রাকে এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত করে যে বিক্রিয়াটি অবাধে মসৃণ গতিতে নিষ্পন্ন হয়, কোনরূপ বিস্ফোরণ ঘটে না।

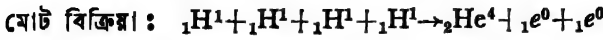
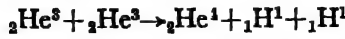
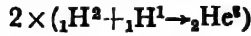
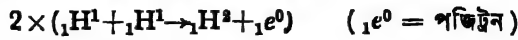
উদ্ভূত শক্তিকে শান্তিপূর্ণ উদ্দেশ্যে ব্যবহার করা যাইতে পারে, যথা জলকে বাষ্পীভূত করিয়া তাহার সাহায্যে ডায়নামো সচল করা। আমাদের দেশ শান্তিকামী এবং সেইজন্য ভারতীয় বিজ্ঞানীরা শান্তিপূর্ণ উদ্দেশ্যে পরমাণু বোমা নির্মাণ করিয়াছেন এবং নিউক্লিয়ার শক্তিকেন্দ্র স্থাপনে বিশেষভাবে আত্মনিয়োগ করিয়াছেন; ট্রম্ব, তাবাপুর ও কল্লগম্ এই তিনটি স্থানে নিউক্লিয়ার শক্তিকেন্দ্র স্থাপিত হইয়াছে এবং দেশের বিভিন্ন স্থানে এইরূপ আরও কয়েকটি কেন্দ্র স্থাপন করার চেষ্টা চলিতেছে। পাবমাণবিক শক্তির সাহায্যে সস্তায় সমুদ্রজলের লবণ-মুক্তকরণ করা সম্ভব এবং অনেক উন্নত দেশে এই বিষয়ে যথেষ্ট সাফল্য অর্জন করা গিয়াছে।

নিউক্লিয়ার সংযোজন (Nuclear Fusion): নিউক্লিয়ার সংযোজন নামক আর এক প্রকার নিউক্লিয়ার বিক্রিয়া আছে যাহা নিউক্লিয়ার বিভাজনের ঠিক বিপরীত। নিউক্লিয়ার সংযোজনে দুইটি নিউক্লিয়াস সম্মিলিত হইয়া একটি নূতন নিউক্লিয়াস গঠন করে এবং ইহাতে বিপুল পরিমাণ শক্তি বিমুক্ত হয়। উদাহরণস্বরূপ উল্লেখ করা যাইতে পারে, ইউরেনিয়াম বোমা হইতে বহু গুণ বেশী বিধ্বংসী ক্ষমতাসম্পন্ন হাইড্রোজেন বোমার কার্যকারিতা নিম্নলিখিত সংযোজন বিক্রিয়াটির উপর নির্ভরশীল:



এই সংযোজন বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ-শক্তি (E) অত্যন্ত বেশী বলিয়া উহা সাধারণ পারিপার্শ্বিক অবস্থায় ঘটতে পারে না, কিন্তু সূর্য অথবা কোন কোন তারকার অতি উচ্চ তাপমাত্রায় এই ধরনের বিক্রিয়া স্বচ্ছন্দে নিষ্পন্ন হইয়া থাকে। এই বিক্রিয়াটি এবং এই ধরনের অন্যান্য বিক্রিয়া অফুরন্ত পারমাণবিক শক্তির উৎস এবং বিভিন্ন উন্নত দেশে এই বিষয়ে ব্যাপক গবেষণা চলিতেছে। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, এই বিক্রিয়াটিই সূর্যের আপাত অফুরন্ত শক্তিভাণ্ডারের মূল উৎস, অর্থাৎ সূর্যকে একটি নিয়ন্ত্রিত হাইড্রোজেন বোমার সহিত তুলনা করা

হাইড্রো পাত্রে। বিজ্ঞানীরা অনুমান করেন যে, সূর্যে নিরন্তর হাইড্রোজেন পরমাণুর সংযোজনে হিলিয়াম পরমাণু উৎপন্ন হইতেছে :



ইহা অতি মাত্রার তাপ-উদ্গারী প্রক্রিয়া : 10,000 টন করুণা পোড়াইলে যে শক্তি পাওয়া যায়, এক পাউণ্ড হাইড্রোজেনের এইরূপ রূপান্তরে তাহা অপেক্ষাও বেশী শক্তি বিমুক্ত হয়। এমন এক দিন অতি অবশ্যই আসিবে, হয়ত বা করেক কোটি বৎসর পরে, যখন সূর্যের সমগ্র হাইড্রোজেন হিলিয়ামে রূপান্তরিত হইয়া যাইবে এবং কোন মোটরগাড়ীর গ্যাসোলিনের সরবরাহ নিঃশেষ হইয়া গেলে উহা যেমন নিশ্চল হইয়া পড়ে, সমগ্র সৌরমণ্ডলীও তেমনি নিশ্চল, প্রাণহীন, শীতল অবস্থায় উপনীত হইবে।

### প্রশ্নমালা

1. নিম্নলিখিত মৌলসমূহের পরমাণুর ইলেকট্রনীয় গঠন সম্পর্কে যাহা জান লিখ :—(i) পটাসিয়াম, (ii) ক্যালসিয়াম, (iii) অ্যালুমিনিয়াম, (iv) সিলিকন, (v) আর্সেনিক, ও (vi) অ্যাস্টাটিন।

2. পর্যায়সংরণীতে কোন মৌলের অবস্থানের সহিত উহার ইলেকট্রনীয় গঠনের সম্পর্ক বিষয়ে যাহা জান লিখ।

3. পর্যায়সারণীর প্রথম দীর্ঘ পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত মৌলগুলির ইলেকট্রনীয় গঠন সম্বন্ধে আলোচনা কর।

4. হাইড্রোজেনের আইসোটোপ তিনটির নাম উল্লেখ কর এবং উহাদের ইলেকট্রনীয় গঠন আলোচনা কর। এই আইসোটোপগুলি কিভাবে পাওয়া যায় ?

5. বিভিন্ন উৎস হইতে প্রাপ্ত লেডের পারমাণবিক ওজন বিভিন্ন—এই তথ্যের তাৎপর্য আলোচনা কর।

6. বিভিন্ন মৌলের পারমাণবিক ওজনের যে তালিকার সহিত আমরা পরিচিত আইসোটোপের কোনরূপ অস্তিত্ব না থাকিলে তাহার কিরূপ পরিবর্তন ঘটিত ?

7. সন্ধিগত মৌল কাকে বলে ? প্রথম সারির সন্ধিগত মৌল নামে অভিহিত ক্ল্যাঙ্কিয়াম হইতে কপার পর্যন্ত মৌলগুলির সাধারণ বৈশিষ্ট্য কি ?

8. নিউক্লিয়ার বিভাজন বলিতে কি বুঝায় ? শক্তির উৎস হিসাবে এই ধরণের বিক্রিয়ার প্রয়োগ সম্পর্কে আলোচনা কর।

9. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) পারমাণবিক শক্তির শান্তিপূর্ণ ব্যবহার, (ii) সূর্যের সহিত নিরন্তর হাইড্রোজেন বোমার তুলনা।

## তষ্টবিংশ অধ্যায়

### যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব ( Electronic Theory of Valency )

যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের উৎপত্তি : পরমাণুর অভ্যন্তরীণ গঠনচিত্র সুস্পষ্ট না হওয়া পর্যন্ত যোজ্যতা সংক্রান্ত ধারণা অত্যন্ত অনুমানমূলক, অস্পষ্ট এবং অফলপ্রসূ ছিল। ইলেকট্রনীয় গঠন জানা যাইবার পর পদার্থের সংগঠক মূল এককসমূহের ভিত্তিতে রাসায়নিক সংযোগক্রিয়া ব্যাখ্যা করা সম্ভবপর হয় এবং যোজ্যতার ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের উদ্ভব ঘটে। আয়নীয়, অর্থাৎ তড়িৎযোজী যৌগ এবং অনায়নীয়, অর্থাৎ সমযোজী যৌগের গঠন সংক্রান্ত ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব সর্বপ্রথম উদ্ভাবন করেন যথাক্রমে বিজ্ঞানী কসেল (Kossel, 1916) ও লুইস (Lewis, 1916)। এই দুই ধরনের যৌগসমূহের বিভিন্ন বৈশিষ্ট্য এবং উভাদের গঠনে ইলেকট্রনের ভূমিকা নিয়ে আলোচনা করা হইয়াছে।

দুই প্রধান ধরনের রাসায়নিক যৌগ ( Two Main Types of Chemical Compounds ) : যে-বলের প্রভাবে বিভিন্ন পরমাণু পরস্পর সংবদ্ধ অবস্থায় থাকে, তাহা মূলতঃ পঁচ প্রকার, যথা—

- (1) তড়িৎযোজ্যতা ;
- (2) (i) সমযোজ্যতা ;  
(ii) স্থানাংকিক সমযোজ্যতা ;

(3) ধাতব বন্ধন—বিভিন্ন ধাতু ও অম্লঃ-ধাতব যৌগের ক্ষেত্রে এইরূপ বল কার্যকরী হইয়া থাকে। এই ধরনের বন্ধন পদার্থে ধনাত্মক ধাতব আয়নগুলি মূলখণ্ডের বিভিন্ন কোণিক বিন্দুতে অবস্থান করে এবং ইলেকট্রনগুলি ধনাত্মক আয়নসমূহের চতুষ্পার্শ্বে ইলেকট্রন-মেঘ ( যাহাকে সাধারণতঃ ইলেকট্রন গ্যাস বলা হয় ) সৃষ্টি করে। সুতরাং, এই দৃষ্টিভঙ্গী অনুসারে যে কোন ধাতব খণ্ডকে একটি মাত্র অণু বলিয়া গণ্য করা যাইতে পারে, কারণ গতিশীল ইলেকট্রন-মেঘটি একই সঙ্গে সকল ধনাত্মক আয়নের অধিকারের আওতাভুক্ত। এই গ্রন্থে ধাতব বন্ধন সম্পর্কে ইহার অধিক আর আলোচনা করা হইবে না।

- (4) হাইড্রোজেন বন্ধন ( ৬১৬ পৃষ্ঠা প্রক্টব্য ) ;

(5) ড্যান-ডার-ওয়ালস বল ( ৬৭ পৃষ্ঠা ) এবং কুলম্বীয় স্থির-বেদ্যাতিক আন্তঃ-আণবিক বল।

যোজ্যতা ইলেকট্রন ( Valency Electrons ) : রাসায়নিক বিক্রিয়াতে

পরমাণুর কেবলমাত্র সর্ববহিঃস্থ খোলকের (Shell-এর) ইলেকট্রনসমূহ অংশ গ্রহণ করে। বস্তুতঃক্ষে, কোন পরমাণুর যোজ্যতা বা সংযোগ-ক্ষমতার জ্ঞান দানী উহার সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রনগুলি এবং এই কারণে সর্ববহিঃস্থ খোলকের (অর্থাৎ, যে খোলকের প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যার মান সর্বাধিক) ইলেকট্রনগুলিকে বলা হয় যোজ্যতা ইলেকট্রন।

৫৮৫ পৃষ্ঠার তালিকায় নিম্নতম শক্তিস্তরে (Ground state) অবস্থানকালে বিভিন্ন মৌলের ইলেকট্রনীয় বিণ্যাস লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, Li পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিণ্যাস হইল  $1s^2 2s^1$ ; সুতরাং,  $2s^1$  ইলেকট্রনটি লিথিয়ামের যোজ্যতা ইলেকট্রন। অনুরূপভাবে, F পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিণ্যাস হইল  $1s^2 2s^2 2p^5$ ; সুতরাং প্রধান কোয়ান্টাম সংখ্যা  $n=2$  খোলকস্থিত  $2s^2 2p^5$  সাতটি ইলেকট্রন ক্রোমিনেব যোজ্যতা ইলেকট্রন। তালিকা হইতে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, পর্যায়সারণীর প্রথম ছোট পর্যায়ে ক্ষেত্র যে মৌল যে শ্রেণীর অন্তর্গত তাহার যোজ্যতা-ইলেকট্রনের সংখ্যাও তাহাই।

তড়িৎযোজ্যতা (অথবা, আয়নীয় বন্ধন\*) [Electrovalency or Ionic Bond]: তড়িৎ-ধনাত্মক (Electro-positive) এবং তড়িৎ-ঋণাত্মক (electro-negative) মৌলের সংযোগে আয়নীয় যৌগ-এর উৎপত্তি হয়, এবং এই সংযোজনে যে প্রকার যোজ্যতা কার্যকরী হয় তাহাকে বলা হয় তড়িৎযোজ্যতা।

আয়নীয় যৌগের বৈশিষ্ট্য: জলে দ্রবণীয় আয়নীয় যৌগসমূহ তড়িৎ পরিবহনক্ষম; ইহা হইতে বুঝা যায় যে, এইরূপ যৌগ আয়নের সমবায়ে গঠিত। যে সকল আয়নীয় যৌগ অদ্রবণীয় তাহাদের আয়নীয় প্রকৃতির প্রমাণ এই যে, উহারা বিগলিত অবস্থায় তড়িৎ পরিবহন সক্ষম। ইহা ব্যতীত, এক্স-রশ্মি পরীক্ষা দ্বারা দেখা গিয়াছে যে, যে-কোন আয়নীয় যৌগের কেলাস তুলাংক পরিমাণ ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের সুশৃঙ্খল ঘনসংবদ্ধ বিণ্যাসেব ফলে উৎপন্ন। KCl, AgI,  $\text{CaF}_2$ , ইত্যাদি যৌগের সংকেত হইতে যদিও মনে হয় যে, উহার নিস্তড়িৎ অণুর সমবায়ে উৎপন্ন, কিন্তু এক্স-রশ্মি পরীক্ষার প্রমাণিত হইয়াছে এই ধরনের যৌগ প্রকৃতপক্ষে আয়নের সমবায়ে গঠিত। ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের মধ্যে ভীষণ দ্বিবিদ্যাত্মিক আকর্ষণ হেতু আয়নীয় যৌগের গলনাংক সাধারণতঃ যথেষ্ট বেশী হইয়া থাকে।

\* লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, তড়িৎ যোজ্যতাব ক্ষেত্রে প্রকৃত বাসাবনিক বন্ধনের কোনরূপ অস্তিত্ব নাই; এই কারণে “আয়নীয় বন্ধন” নামকরণ বিশেষ সূচু ও অর্থহীন নহে, এবং ইদানীং এই নাম বিশেষ ব্যবহৃত হয় না।

আয়নীয় যৌগের উৎপত্তির ইলেকট্রনীয় ব্যাখ্যা : আয়নীয় যৌগ যেহেতু আয়নের সমবায়ে গঠিত, অতএব নিম্নোক্ত পরমাণু হইতে কি ভাবে আয়নের উৎপত্তি ঘটে তাহা সর্বাগ্রে বুঝা প্রয়োজন। যে নীতির ভিত্তিতে এইরূপ ঘটনা থাকে তাহাকে সাধারণতঃ ‘যোজ্যতার অষ্টক সূত্র’ (Octet Theory of Valency) বলা হয় ; এই সূত্র অনুযায়ী, অপেক্ষাকৃত হাল্কা ধরণের সকল পরমাণু ইলেকট্রন গ্রহণ বা বর্জন দ্বারা নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রনীয় বিস্থাপন প্রাপ্ত হইতে চেষ্টা করে। এই সূত্রটিকে ‘অষ্টক’ সূত্র নামকরণের কারণ এই যে, হিলিয়াম ব্যতীত সকল নিষ্ক্রিয় মৌলের সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি ইলেকট্রন ( $s^2p^6$ ) থাকে। এইরূপ ইলেকট্রনীয় বিস্থাপন সর্বাধিক স্থায়ী বলিয়াই অস্বাভাবিক সকল মৌল নিকটতম নিষ্ক্রিয় মৌলের ( Group 0 ) ইলেকট্রন বিস্থাপনে উপনীত হইতে চেষ্টা করে।

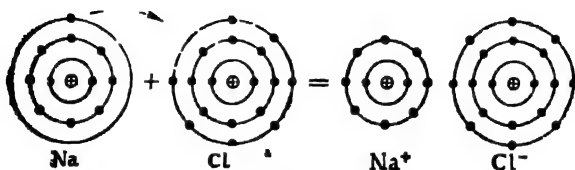


Fig. 133—সোডিয়াম ক্লোরাইড গঠন।

সোডিয়াম পরমাণুতে K-খোলক ও L-খোলক সম্পূর্ণ সম্পূর্ণ এবং সর্ববহিঃস্থ M কক্ষপথে একটিমাত্র ইলেকট্রন ( $3s^1$  ইলেকট্রন) আছে। সুতরাং, নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা সোডিয়াম পরমাণুতে একটি অতিরিক্ত ইলেকট্রন আছে এবং এই কারণে ইহা অতি সহজেই এই ইলেকট্রনটি বর্জন করিয়া নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের (নিয়ন) ইলেকট্রন বিস্থাপনে উপনীত হইতে পারে। যে-কোন পরমাণু যেহেতু সামগ্রিকভাবে নিম্নোক্ত, অতএব এইরূপ ইলেকট্রন বর্জনের ফলে সোডিয়াম পরমাণুটি এক একক ধনাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত  $Na^+$  আয়নে পরিবর্তিত হইবে। অপরপক্ষে, ক্লোরিন পরমাণুর (2.8.7) সর্ববহিঃস্থ খোলকে সাতটি ইলেকট্রন আছে ; সুতরাং, ক্লোরিন পরমাণুটি সোডিয়াম পরমাণু হইতে বঞ্চিত এই ইলেকট্রনটি গ্রহণ করিয়া উহার সর্ববহিঃস্থ কক্ষপথ সম্পূর্ণ করিতে পারে, অর্থাৎ নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস ক্রিপটনের অনুরূপ ইলেকট্রনীয় বিস্থাপন লাভ করিতে পারে। এইভাবে ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত ক্লোরিন পরমাণু, অর্থাৎ ক্লোরাইড আয়ন  $Cl^-$  উৎপন্ন হয়। পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানক্রিয়া 133 নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে।

বিপরীত তড়িৎচারিত আয়নের মধ্যে পারস্পরিক স্থিরবৈদ্যুতিক আকর্ষণ

হেতু সোডিয়াম আয়ন ও ক্লোরাইড আয়নগুলি পরস্পর সুনির্দিষ্ট বিভাগে সজ্জিত হইয়া সোডিয়াম ক্লোরাইডের কেলাস উৎপন্ন করে। সোডিয়াম ক্লোরাইডের যে-কোন কেলাসে যেহেতু সমসংখ্যক  $\text{Na}^+$  ও  $\text{Cl}^-$  আয়ন থাকে, অতএব সম্পূর্ণ বৃত্তিসম্পন্ন ভাবেই ইহার সংকেত লেখা যাইতে পারে  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  (অথবা শুধু  $\text{NaCl}$ ) কিন্তু ইহার অর্থ এই নহে যে, কেলাসটিতে  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  অথবা  $\text{NaCl}$  অণুর কোনরূপ অস্তিত্ব আছে। বস্তুতঃপক্ষে, সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসে প্রত্যেকটি সোডিয়াম আয়ন পরস্পর লব্ধ ভিন দিকে ছয়টি ক্লোরাইড আয়ন দ্বারা আকর্ষিত হইতেছে এবং ক্লোরাইড আয়নগুলির ক্ষেত্রে অনুরূপ অবস্থা বিদ্যমান। এই ধরণেব ভীষ্ম সুষ্ম আকর্ষণ বলের জগুই সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসেব গলনাংক ও ঘনত্ব এত অধিক হইয়া থাকে (১০৫ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন নিস্তড়িং পরমাণু হইতে উৎপন্ন ধনাত্মক আয়নের আকাব সাধারণতঃ পরমাণুটি অপেক্ষা কম হইয়া থাকে, কারণ ধনাত্মক তড়িৎ-আধান হইবার ফলে ইলেকট্রনগুলি অপেক্ষাকৃত অধিক মাত্রায় ভিতরের দিকে আকর্ষিত হয়। অপরপক্ষে, ইলেকট্রনের পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলে ঋণাত্মক আয়ন নিস্তড়িং পরমাণু অপেক্ষা সাধারণতঃ কিছু বৃহদাকার হইয়া থাকে। এই কাবণেই সাধারণভাবে লক্ষ্য করা যায় যে, অ্যানায়ন সচরাচর ক্যাটায়ন অপেক্ষা বড় (১০২ পৃষ্ঠার 31 নং চিত্র এবং উল্লিখিত 133 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)।

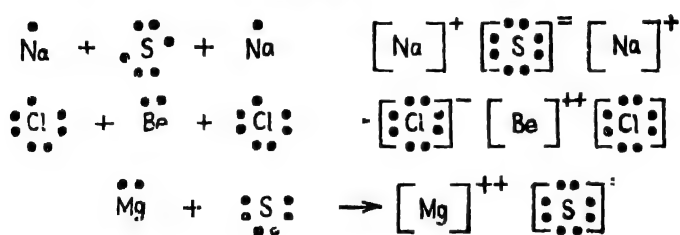


Fig. 134—তড়িৎযোজ্যতার উদাহরণ।

সহজেই বুঝা যায় যে, তড়িৎযোজ্য বৌগ গঠনকালে যে পরমাণু হইতে ইলেকট্রন বজ্জিত হয় তাহার আয়নায়ন বিভব অপেক্ষাকৃত কম হইতে হইবে এবং বজ্জিত ইলেকট্রনটি যে পরমাণু কর্তৃক গৃহীত হয় তাহার ইলেকট্রন-বন্ধুতা অপেক্ষাকৃত বেশী হইতে হইবে। সুতরাং, পর্যায়সারণীর বামপার্শ্বস্থিত কোন মৌল, অর্থাৎ তড়িৎধনাত্মক (electro-positive) এবং দক্ষিণপার্শ্বস্থিত কোন মৌল, অর্থাৎ তড়িৎঋণাত্মক (electro-negative) এই দুই প্রকার মৌলেব সংযোগে, যথা ক্ষার-ধাতুর সহিত হ্যালোজেনের পারস্পরিক সংযোগে উৎপন্ন বৌগসমূহ সাধারণতঃ



তড়িৎযোজী ধরণের হইয়া থাকে। উপরোক্ত আলোচনা হইতে সহজেই বুঝা যায়, সোডিয়াম এবং সোডিয়ামের অনুরূপ ইলেকট্রনের বিচ্ছিন্ন বিশিষ্ট অগ্রাঙ্ক ক্ষারধাতু-সমূহের যোজ্যতার মান কেন এক, হ্যালোজেন সমূহের যোজ্যতা কেন এক এবং সোডিয়াম ক্লোরাইড কেন আয়নীয় যৌগ।

দ্বিতীয় শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত বেরীলিয়াম, ম্যাগনেসিয়াম, ক্যালসিয়াম ইত্যাদি ধাতুর পরমাণুর সর্ববহিঃস্থ খোলকে আছে দুইটি ইলেকট্রন যাহা যে কোন তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণুর আংশিক-পূর্ণ সর্ববহিঃস্থ কক্ষপথে প্রদান করিলে এই মৌলগুলি নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রন বিচ্ছিন্ন পাইতে পারে; উপরোক্ত মৌলদের ধনাত্মক যোজ্যতার মান দুই হইবার ইহাই মূল কারণ। ১৩৪ নং চিত্রে  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{BeCl}_2$  ও  $\text{MgS}$ -এব এইরূপ ইলেকট্রনীয় গঠনপদ্ধতি দেখানো হইয়াছে।

তড়িৎযোজ্যতার অতি উচ্চ মান (High Values of Electrovalency) : কোন পরমাণু হইতে এক-একটি ইলেকট্রন গ্রহণ বা বর্জনের ফলে যেহেতু এক একক তড়িৎআধানের উৎপত্তি ঘটে, অতএব সহজেই বুঝা যায় যে, কোন পরমাণু কর্তৃক পর্যায়ক্রমিক ভাবে একাধিক ইলেকট্রন গৃহীত বা বর্জিত হওয়া ক্রমশঃ অপেক্ষাকৃত অধিক কষ্টকর হইয়া পড়ে। এই কারণেই অধিক তড়িৎআধানবিশিষ্ট (ধবাধিক, দুই বা তিন একক অপেক্ষা অধিক) সরল ধবণের আয়ন সাধারণতঃ খুবই কম দেখা যায়। অবশ্য, এই বিষয়ে পরমাণুর আকারেরও যথেষ্ট গুরুত্ব-পূর্ণ ভূমিকা আছে। পরমাণু যত ক্ষুদ্রাকার হইবে ইলেকট্রনের উপর নিউক্লিয়াসের আকর্ষণও তত বেশী হইবে এবং ইলেকট্রন বিমুক্ত করিয়া ধনাত্মক আয়ন উৎপন্ন করা অপেক্ষাকৃতভাবে তত কঠিন হইবে। এই কারণেই প্রথম ত্রয় পর্যায়ের প্রথম দুইটি মৌল Li ও Be-এব ধনাত্মক তড়িৎযোজ্যতার মান যথাক্রমে এক ও দুই, কিন্তু পরবর্তী মৌল বোরন আদৌ তড়িৎযোজী নহে। এই একই কারণে দ্বিতীয় ত্রয় পর্যায়ের প্রথম তিনটি মৌল Na, Mg ও Al সরল ধনাত্মক আয়ন গঠন করে, কিন্তু চার একক ধনাত্মক তড়িৎআধান বিশিষ্ট সিলিকন অসম্ভাব্য।

ঋণাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে ইহার বিপরীত যুক্তি প্রযোজ্য। ক্ষুদ্রতর ঋণাত্মক আয়নের ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের উপর নিউক্লিয়াসের আকর্ষণ বল অপেক্ষাকৃতভাবে বেশী হওয়াব দারুণ উচ্চ বৃহাদাকার আয়ন অপেক্ষা অধিকতর স্থায়ী হইয়া থাকে। এই কারণেই ফ্লুয়োরিন অতি অনায়াসে  $\text{F}^-$  আয়ন গঠন করে, অক্সিজেনের ক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত কষ্টসাধ্য হইলেও কোন কোন যৌগে  $\text{O}^{2-}$  আয়নের অস্তিত্ব লক্ষ্য করা যায়, কিন্তু নাইট্রোজেন তিন একক ঋণাত্মক তড়িৎআধানযুক্ত আয়ন আদৌ গঠন করে না।

নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা ভিন্নরূপ গঠনবিশিষ্ট আয়ন (Ions without Inert Gas Structure) : যদিও অধিকাংশ আয়নেরই ইলেকট্রনের বিস্তার কোন-না-কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাসের অনুরূপ, কিন্তু এমন অনেক আয়ন আছে যাহাদের গঠন নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা ভিন্নরূপ। এই ধরণের সকল আয়নেরই কাটাযন। ৪৮: পৃষ্ঠায় প্রদত্ত তালিকাটি লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, ক্যাডমিয়াম হইতে কপার পর্যন্ত প্রথম সন্ধিগত মৌলগুলির দুই বা ততোধিক ভিত্তিআধান-বিশিষ্ট ধনাত্মক আয়নগুলির কোনটিরই ইলেকট্রন-বিস্তার নিষ্ক্রিয় গ্যাসের অনুরূপ নহে ; যথা, দুইবারী  $Cr^{++}$  আয়নের সববহিঃস্থ  $3d$ -উপ-শেলকে মাত্র তিনটি ইলেকট্রন বহিঃস্থ। স্পষ্টতই বুঝা যায় যে, এই ধরণের আয়ন, বিশেষতঃ সন্ধিগত মৌলসমূহের আয়নের ক্ষেত্রে অজানা ধরণের এমন কোন প্রকার বল অবশ্যই ক্রিয়াশীল যাহাব উপর এই প্রকার আয়নের স্থায়িত্ব ও যোজ্যতার মানের পৰি-ভিন্নতা নির্ভর করে।

সমযোজ্যতা (Covalency or Shared Electron Pair Bond) : এক বা একাধিক জোড়া ইলেকট্রন একই সঙ্গে দুইটি পরমাণুর অধিকারের আওতায় থাকিলে যে প্রকার রাসায়নিক বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে তাহাকে বলা হয় সমযোজী বন্ধন এবং যে সকল যৌগে এই জাতীয় বন্ধন থাকে তাহাদের বলা হয় সমযোজী যৌগ। সমযোজী বন্ধন সংক্রান্ত ধারণার উদ্ভাবন করেন বিজ্ঞানী জি. এন. লুইস ( 1916 ) ।

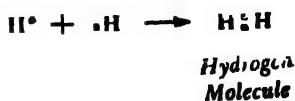
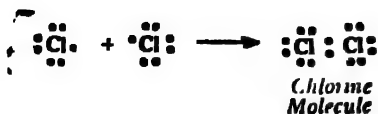
(i) সমযোজী যৌগের বৈশিষ্ট্য : কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থায় অথবা বিশুদ্ধ তরল অবস্থায় সমযোজী যৌগসমূহ সাধারণতঃ তড়িৎ-অপরিবাহী। এক্স-রশ্মি দ্বারা সমযোজী যৌগের কেলাস পরীক্ষা করিয়া দেখা গিয়াছে যে, যে মূলখণ্ড এককের সুবিগল্য ত্রিমাত্রিক সমবায়ের এই ধরণের কেলাস গঠিত, তাহা তড়িৎপ্রশম, এবং এই কারণে আয়নীয় কেলাস অপেক্ষা এই ধরণের কেলাসের রাসায়নিক বন্ধন অনেক কম শক্তিশালী। ইহার ফলে আয়নীয় যৌগ অপেক্ষা সমযোজী যৌগের গলনাংক অপেক্ষাকৃত কম হইয়া থাকে। যে সকল সমযোজী যৌগে কেবলমাত্র সমযোজী বন্ধন আছে, তাহাব কয়েকটি বিশেষ উদাহরণ হইল মিথেন, কার্বন টেট্রাক্লোরাইড, বেঞ্জিন, ইথাইল অ্যালকোহল, সালফার ডিক্লোরাইড, ক্লোরিন মনোক্লোরাইড, ইত্যাদি। সমযোজী যৌগ জৈব ও অজৈব দুই-ই হইতে পারে, কিন্তু প্রায় যাবতীয় আয়নীয় যৌগই অজৈব।

লক্ষ্য করিতে হইবে যে, কোন কোন আয়নীয় যৌগের সংগঠক আয়ন পরস্পর সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ একাধিক পরমাণুর সমষ্টি হইতে পারে ; যথা,  $NH_4^+NO_3^-$ ,  $Na+ClO_4^-$ ,  $K_4+[Fe(CN)_6]^{4-}$  ইত্যাদি আয়নীয় যৌগের  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -আয়নগুলির সংগঠক পরমাণুসমূহ পরস্পর সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ।

(ii) সমযোজী বন্ধন গঠনের ইলেকট্রনীয় ব্যাখ্যা : সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, কেবলমাত্র পরস্পর বিপরীত ধর্মী দুইটি পরমাণু, যথা Na ও

F-এর মধ্যে বাসায়নিক সংযোগের ফলে NaF-এর স্থায় আয়নীয় যৌগ গঠনকালেই তড়িৎযোজ্যতা কার্যকরী হইতে পারে। কিন্তু অধিকাংশ যৌগই অনায়নীয় এবং এমন ধরণের পরমাণুর সংযোগে গঠিত যাহাদের তড়িৎ-ঋণাত্মকতা (electronegativity) পরস্পর সমান বা প্রায় সমান। এই ধরণের যৌগ স্পষ্টতই তড়িৎযোজ্যতার ভিত্তিতে গঠিত হইতে পারে না এবং ইহাদের গঠন সংক্রান্ত কলাকৌশল অবশ্যই ভিন্ন প্রকার। উদাহরণস্বরূপ, দুইটি ফ্লোরিন পরমাণুর পাবস্পরিক সংযোগে  $F_2$  অণু গঠিত হয়, কিন্তু স্পষ্টতঃ বুঝা যায় যে, এই ক্ষেত্রে পরমাণু দুইটির মধ্যে ইলেকট্রন আদানপ্রদান ঘটা সম্ভব নহে। এই সমস্যা সমাধানের উদ্দেশ্যে লুইস (G. N. Lewis) এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, দুইটি পরমাণুর মধ্যে কেবলমাত্র পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানের ফলেই যে উহার নিকটতম স্থায়ী ইলেকট্রনীয় বিস্তার (অর্থাৎ, নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রনীয় বিস্তার) উপনীত হইতে পারে তাহা নহে, পরমাণু দুইটির মধ্যে এক বা একাধিক জোড়া ইলেকট্রন ভাগাভাগি হইবার ফলেও এইরূপ ঘটিতে পারে।

উদাহরণস্বরূপ, ধরা যাক, দুইটি ফ্লোরিন পরমাণুর প্রত্যেকটিই উহার সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি ইলেকট্রন লাভ করিয়া আর্গনের ইলেকট্রনীয় বিস্তার উপনীত হইতে চেষ্টা করিতেছে, কিন্তু পারস্পরিক ইলেকট্রন আদানপ্রদানের ফলে এইকম হওয়া সম্পূর্ণ অসম্ভব, কারণ পরমাণু দুইটির প্রত্যেকটিতেই মাত্র সাতটি করিয়া যোজ্যতা ইলেকট্রন আছে। কিন্তু সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, প্রত্যেকটি পরমাণুর একটি ইলেকট্রন লইয়া গঠিত এক জোড়া ইলেকট্রন যদি একই সঙ্গে দুইটি পরমাণুর অধিকারের আওতাভুক্ত হয় (চিত্র দ্রষ্টব্য), তাহা হইলে সর্বমোট ইলেকট্রনসংখ্যা যদিও মাত্র চৌদ্দ, কিন্তু ইলেকট্রন জোড়া এইভাবে ভাগাভাগি হইবার ফলে প্রতিটি পরমাণুরই সর্ববহিঃস্থ খোলকে (Shell) আটটি ইলেকট্রনের অন্তিত্ব আছে মনে করা যাইতে পারে। অনুরূপভাবে, হাইড্রোজেন অণুতে এক জোড়া ইলেকট্রন দুইটি পরমাণুর মধ্যে থাকিয়া পরস্পরের সংযোগ ঘটায় এবং প্রতিটি হাইড্রোজেন পরমাণুই হিলিয়মের (নিকটতম নিষ্ক্রিয় গ্যাস) ইলেকট্রনীয় বিস্তার প্রাপ্ত হয়।



যে ইলেকট্রন জোড়ার উপর এইভাবে একই সঙ্গে দুইটি পরমাণু অধিকার বিস্তার করে তাহাই হইলে সমযোজী বন্ধন এবং এই ধরণের যোজ্যতাকে

বলা হয় সমযোজ্যতা। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, সমযোজী বন্ধনের উৎপত্তির মূল কারণ হইল প্রত্যেকটি পরমাণুর উহার সর্ববহিঃস্থ খোলকে আটটি (হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে দুইটি) ইলেকট্রন লাভ করিবার প্রবণতা, কারণ এইভাবে যে অণু গঠিত হয়, তাহা সংগঠক পরমাণু দুইটির তুলনায় অপেক্ষাকৃত নিম্নতর শক্তিস্তরে অবস্থিত। আরও লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, দুইটি ভিন্ন পরমাণুর মধ্যে যে ইলেকট্রন জোড়া সমযোজী বন্ধন ঘটায় তাহার উপর যে দুইটি পরমাণুই সমানভাবে অধিকার বিস্তার করে তাহা নহে, ইলেকট্রন জোড়াটির উপর অধিক তড়িৎ-ঋণাত্মক (electronegative) পরমাণুটি বেশী প্রভাব বিস্তার করে, এবং ইহার ফলেই রাসায়নিক বন্ধনের সমাবর্তক প্রকৃতির উদ্ভব ঘটে। বস্তুতঃক্ষে, সমযোজ্যতা ও তড়িৎযোজ্যতা দুইটি প্রান্তিক সীমায় অবস্থিত এবং উহাদের অন্তর্বর্তী সকল মাত্রাব আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির অন্তর্ভুক্ত আছে (৬১২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)।

সাধারণতঃ জৈব যৌগসমূহ সমযোজী; অবশ্য কোন কোন অজৈব যৌগও সমযোজী হইতে পারে। বিস্তৃত সমযোজ্যতার কয়েকটির সরল উদাহরণ নিয়ে চিত্রের সাহায্যে দেখানো হইল :—



মিথেন কার্বন পরমাণুটি চারটি হাইড্রোজেন পরমাণুর সতিত চার জোড়া ইলেকট্রন-ভাগাভাগি করিয়া নিজের সর্ববহিঃস্থ খোলক (Shell) আটটি ইলেকট্রন দ্বারা সম্পূর্ণ করিয়া লয়। প্রত্যেকটি হাইড্রোজেন পরমাণু এক জোড়া ইলেকট্রনের উপর অধিকার বিস্তার করে এবং এইভাবে উহার সর্ববহিঃস্থ K-Shell দুইটি ইলেকট্রন দ্বারা সম্পূর্ণ হইবার ফলে উহা হিলিয়ামের ইলেকট্রনীয় বিবৃতি প্রাপ্ত হয়। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, ইলেকট্রন ভাগাভাগি সর্বদা জোড়ায় ঘটিয়া থাকে এবং প্রত্যেক জোড়া ইলেকট্রন তথাকথিত এক-একটি রাসায়নিক বন্ধনের সতিত তুলনীয়। সুতরাং, দ্বি-বন্ধন অর্থাৎ চারটি ইলেকট্রনের ভাগাভাগি বুঝিতে হইবে (যেমন, ইথিলিন) এবং ত্রি-বন্ধন সাধারণতঃ নির্দেশ করা হয় তিন জোড়া অর্থাৎ ছয়টি ইলেকট্রন পরস্পর ভাগাভাগি দ্বারা (যেমন, নাইট্রোজেন অণুর ক্ষেত্রে)। লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, ইত্যাদি নিত্যন্তই স্বল্পসংখ্যক ব্যতিক্রম ব্যতীত প্রায় সকল রাসায়নিক যৌগেই যুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রন থাকে এবং

বস্তুতঃপক্ষে এই উল্লেখযোগ্য তথ্যটি লক্ষ্য করিয়াই লুইস সমযোজ্যতাসংক্রান্ত তত্ত্বটি উদ্ভাবনে প্রয়াসী হন।

(iii) দুইটি পারমাণবিক কক্ষকের পরস্পর অধিরোপণের ফলে সমযোজী বন্ধনের উৎপত্তি ( Covalent Bond as Overlapping of Two Atomic Orbitals ) : পূর্ববর্তী আলোচনা হইতে দেখা গিয়াছে যে, সমযোজী বন্ধন বলিতে বুঝায় এক জোড়া ইলেকট্রন, যাহার এক-একটি মূলতঃ আসিয়াছে সংযুক্ত পরমাণু দুইটির প্রত্যেকটি সর্ববহিস্থ খোলক হইতে। সুতরাং, দুইটি পরমাণুর দুইটি পারমাণবিক কক্ষক যদি এমনভাবে অধিরোপিত (overlapped) হয় যাহাতে উৎপন্ন কক্ষকটি আংশিকভাবে উভয় পরমাণুরই অঙ্গীভূত হয়, তাহা হইলে তাহাকে বলা হয় সমযোজী বন্ধন ; এই দুইটি ইলেকট্রনের ঘূর্ণন-দিক অবশ্যই পরস্পর বিপরীত হইতে হইবে (৫৮: পৃষ্ঠা প্রদর্শন)। সুতরাং, জ্যামিতিক ভাষায় বলা যাইতে পারে যে, পরস্পর বিপরীত দিকে ঘূর্ণ্যমান এক জোড়া ইলেকট্রনের পারস্পরিক আংশিক অধিরোপণের ফলে সমযোজী বন্ধনের উদ্ভব ঘটে। উদাহরণস্বরূপ, ইটি হাইড্রোজেন পরমাণুর দুইটি  $1s$



Fig. 135—দুইটি পারমাণবিক কক্ষকের অধিরোপণের দ্বারা  $H_2$ -র গঠন।

ইলেকট্রনের পরস্পর অধিরোপণের ফলে  $H_2$  অণুর উৎপত্তি ঘটে এবং এই কারণে এই সমযোজী বন্ধনকে বলা হয়  $s-s$  বন্ধন। কিন্তু  $H_2O$ -এর ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি  $O-H$  বন্ধনের ইলেকট্রন জোড়াটির একটি হইল হাইড্রোজেনের  $s$  ইলেকট্রন ও অপরটি অক্সিজেনের  $p$  ইলেকট্রন, এবং এই কারণে এই বন্ধনকে বলা হয়  $s-p$  বন্ধন। সমযোজী বন্ধন বহু বিভিন্ন প্রকার হইতে পারে এবং অধিরোপিত কক্ষকদ্বয়ের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল, এবং কোন্ অণুতে কি প্রকার সমযোজী বন্ধন উপস্থিত তাহা দ্বারা অণুটির বিভিন্ন ধর্ম স্থিরীকৃত হইয়া থাকে। আণবিক আকৃতি এই ধরনের একটি ধর্ম এবং সমযোজী বন্ধনের প্রকৃতি ও অণুর আকৃতির পারস্পরিক সম্পর্ক নিয়ে আলোচনা করা হইল।

আণবিক আকৃতি (Shape of Molecules) : অণুর আকৃতির উপর বন্ধনের প্রকৃতির প্রভাব বুঝিতে হইলে বিভিন্ন প্রকার কক্ষকের নিজস্ব জ্যামিতিক আকৃতি

সর্বাপেক্ষে জানা প্রয়োজন।  $s$ -কক্ষক কমলালেবুর খোসার স্থায় নিউক্লিয়াসের চতুষ্পার্শ্বে প্রতিসম গোলকের আকারে বিস্তৃত (135 নং চিত্র)। সুতরাং,  $s$ -কক্ষক ঘটিত বন্ধনের কোন নির্দিষ্ট দিকে প্রসারিত হওয়া সম্ভব নহে।  $p$ -কক্ষক তিনটি ( $p_x, p_y, p_z$ ) পরস্পর সমকোণে স্থাপিত তিনটি ডাম্বেলের স্থায় আকৃতিবিশিষ্ট (136 নং চিত্র দ্রষ্টব্য)। সুতরাং, একাধিক  $p$ -কক্ষকের ব্যবহারে উৎপন্ন যে-কোন অণু অবশ্যই অ-সরলরৈখিক ধরণের হইতে হইবে। 137 নং চিত্র লক্ষ্য করিলে সহজেই বুঝা যাইবে যে  $H_2O$  অণুর আকৃতি এই কারণেই সরলরৈখিক ধরণের হয় না। লক্ষ্য করিতে হইবে যে, হাইড্রোজেনের  $s$ -কক্ষকের সহিত অক্সিজেনের একটি  $p$ -কক্ষকের অধিরোপণের ফলে যে কক্ষকটি উৎপন্ন হয় তাহার আকৃতিবিশিষ্ট বিকৃতি ঘটে; 137 নং চিত্রে ইহার মোটামুটি একটি আভাস দেওয়া হইয়াছে। জলের অণুতে  $s-p$  বন্ধনের উপস্থিতির ফলে উহা সরলরৈখিক আকৃতিবিশিষ্ট হইতে পারে না। লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে ত্রি-পরমাণুক অণু  $CO_2$  কিন্তু সরলরৈখিক।



Fig. 136—তিনটি  $p$ -কক্ষক।

$p$ -কক্ষক তিনটি যেহেতু পরস্পর সমকোণে বিস্তৃত, অতএব জলের অণুর  $O-H$  বন্ধন দুইটি পরস্পর সমকোণে প্রসারিত হওয়া উচিত; কিন্তু বিভিন্ন পরীক্ষার

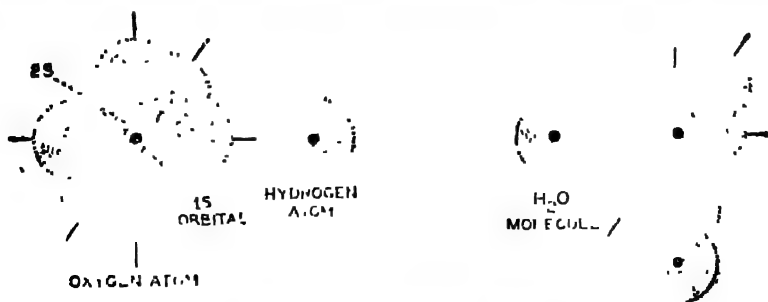


Fig. 137— $H_2O$  পরমাণু গঠন।

দেখা গিয়াছে যে  $OH$  বন্ধনদ্বয়ের মধ্যবর্তী কোণের মান মোটামুটিভাবে  $104^\circ$ ।

সম্ভবতঃ আংশিক আয়নের H-পরমাণুদ্বয়ের মধ্যে পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলেই এইরূপ ঘটিয়া থাকে। অবশ্য উপরোক্ত আলোচনার বিষয়টির বৈকল্পিক ব্যাখ্যা দেওয়া হইয়াছে তাহা অতিমাত্রায় সরলীকৃত। প্রকৃতপক্ষে, বিভিন্ন কক্ষকের মধ্যে অধিক্রমণ (hybridisation) প্রক্রিয়া এবং ইলেকট্রনের অনিদিষ্ট অবস্থানের (delocalization of electrons) ফলে বিষয়টি মূলতঃ অপেক্ষাকৃত জটিল। অবশ্য,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  ও  $H_2Te$ -এর বন্ধন-কোণ (valency angle) তত্ত্বগত মান  $90^\circ$ -এর খুবই নিকটবর্তী।

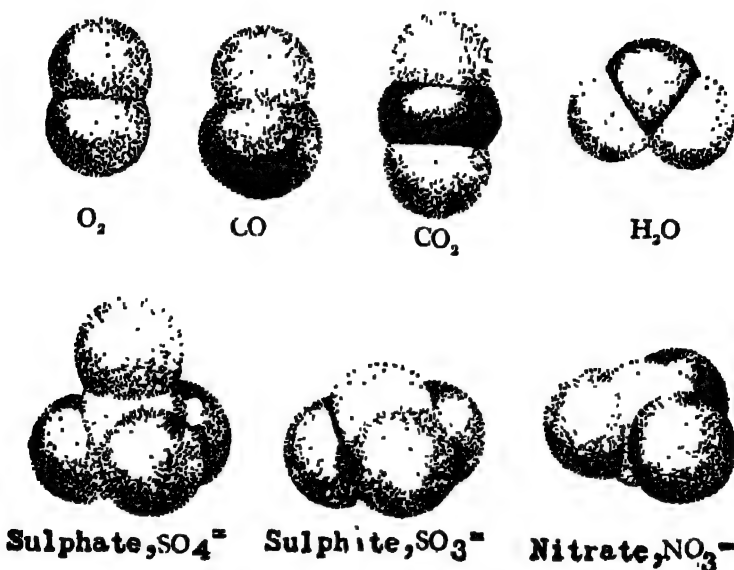


Fig. 138—কয়েকটি পৰমাণু ও আয়নের আকৃতি।

138 নং চিত্রে কয়েকটি অণু ও আয়নের আকৃতি দেখানো হইয়াছে  $SO_4^{2-}$  ও  $SO_3^{2-}$  পিরামিডের স্থায় আকৃতিবিশিষ্ট এবং  $NO_3^{-}$  আয়ন সমতলীয় ত্রিভুজাকৃতি। এইরূপ আকৃতি জানা গিয়াছে এক্স-রশ্মি ও ইলেকট্রন বিচ্ছুরণ পরিমাপ দ্বারা। বিভিন্ন অণু বা আয়নের আকৃতি সম্পর্কে একটি অত্যন্ত নিয়ম আছে যে, যে সকল অণুর কেন্দ্রবর্তী পরমাণুর অন্ততঃ এমন এক জোড়া ইলেকট্রন আছে যাহা বন্ধন গঠনে ব্যবহৃত নহে, তাহার  $AX_2$ -এর ক্ষেত্রে ত্রিভুজাকৃতি এবং  $AX_3$ -এর ক্ষেত্রে কৌণিক পিরামিডের স্থায় আকৃতিবিশিষ্ট।

বিভিন্ন কক্ষকের অধিক্রমণ (Hybridisation) : একটি  $2s$  ও তিনটি  $2p$  কক্ষক কার্বনের চারটি বোজ্যতার জন্য দায়ী। ইহারা আলাদাভাবে সক্রিয় হইলে কার্বনের তিনটি বোজ্যতা একই প্রকারের হইবে এবং একটি অশূন্যকর্ম হইবে

অর্থাৎ, চারটি যোজ্যতা সমতুল্য হইবে না। কিন্তু আমরা জানি যে, কার্বনের চারটি যোজ্যতাই সর্বপ্রকারে সমতুল্য। কোয়ান্টাম বলবিদ্যা ইহার কারণ নির্দেশ করে এই যে, কার্বনের একটি  $2s$  ও তিনটি  $2p$  কক্ষকের শক্তিস্তর খুবই কাছাকাছি হওয়ার ইহাদের wave function পরস্পর মিশিয়া যাইয়া আরও স্থায়ী ধরণের চারটি সমতুল্য wave function-এর সৃষ্টি হয়; ইহাকে অধিক্রমণ বা Hybridisation বলা হয় এবং এই ক্ষেত্রে  $sp^3$  hybridisation হইয়াছে বলা হয়। এই অধিক্রমণের ফলে চারটি যোজ্যতাই সমতুল্য হইয়া যায়, এবং যোজ্যতাগুলি নিয়মিত চতুস্তলকের চারটি কোণের দিকে সক্রিয় হয়। এইরূপ হাইব্রিড কক্ষকের সৃষ্টি প্রারম্ভ হয় এবং আবও দুইটি উদাহরণ নীচে আলোচনা করা হইল।

বস্তুতঃপক্ষে, Bc পরমাণুর যোজ্যতা-ইলেকট্রনের বিভাগ হইল  $2s^2$ । কিন্তু এই অবস্থায়  $s$ -কক্ষকটি ভর্তি ; সুতরাং যোজ্যতাব জন্ম একটি ইলেকট্রনকে  $2p$ -কক্ষকে উন্নীত করিতে হইবে ; অর্থাৎ  $2s^1 2p^1$  হইবে। এই শক্তিস্তর দুইটি খুবই কাছাকাছি সুতরাং দুইটি সমতুল্য hybrid orbital ( $sp$  hybrid) সৃষ্টি হয়। তদীয় বিচার দ্বারা দেখান যায় এইরূপ hybrid orbital সরলরৈখিক হয়, সুতরাং  $BeCl_2$  অণুটি সরলরৈখিক হইবে এবং X-ray পরীক্ষা দ্বারা তাহাই দৃষ্ট হয়। ঠিক একই কারণে  $BF_3$ ,  $B(CH_3)_3$ , ইত্যাদি  $2s 3p$ ,  $2p$ , অর্থাৎ  $sp^2$ - hybridization-এর ফলে সৃষ্ট হয় এবং এক্ষেত্রে তদীয় বিচারে অণুটি ত্রিকোণ। পরীক্ষালব্ধ ফলাফল ইহার অনুকূল। বহুপ্রকার যৌগের আকৃতি কোয়ান্টাম তত্ত্বের এই প্রকার সরল প্রয়োগ দ্বারা জানা সম্ভব হইয়াছে।

$AX_2$ ,  $AX_3$  এবং  $AX_4$  যৌগের আকৃতি

অধিক্রমণ কক্ষক, Hybrid orbital ( সংকেত )	অণুর আকৃতি	উদাহরণ
$sp$	সরল রৈখিক ( Linear )	$FeCl_2$
$sp^2$	সমতলীয় ত্রিকোণ ( Trigonal plane )	$BF_3$ , $BeCl_2$ , $B(CH_3)_3$
$sp^3$	চতুস্তলীয় ( Tetrahedral )	$CCl_4$ , $CH_4$

স্থানাংকিক সমযোজ্যতা (Co-ordinate Covalency) : উপরে যে ধরণের সমযোজ্যতা সম্পর্কে আলোচনা করা হইয়াছে তাহা ভিন্ন অপর এক ধরণের সমযোজ্যতা আছে ; ইহাকে বলা হয় স্থানাংকিক সমযোজ্যতা। ইহাকে অর্ধ-মেরুক বন্ধনী বা সম্প্রদান বন্ধনী (Semipolar or Dative Bond)-ও বলা হয়। এই ক্ষেত্রে দুইটি পরমাণুর মধ্যে সংযোগসাধনকারী ইলেকট্রন জোড়ার দুইটি ইলেকট্রনই



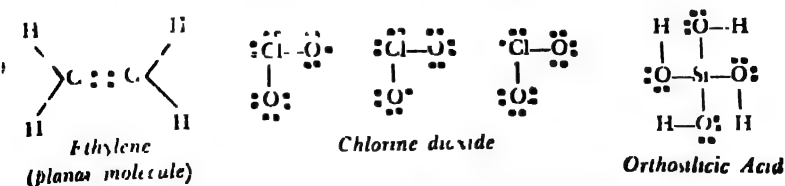
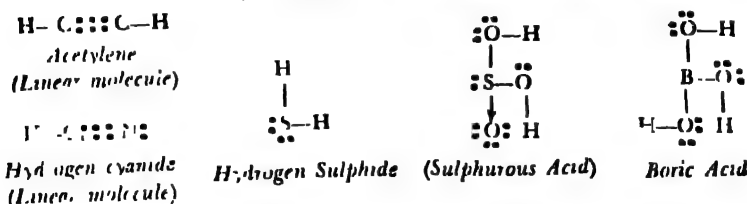
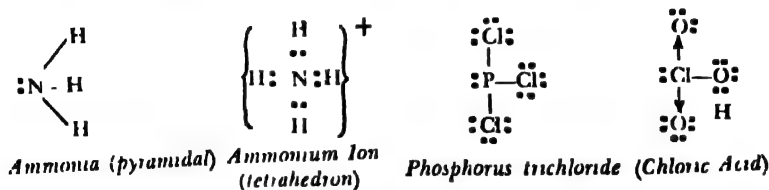
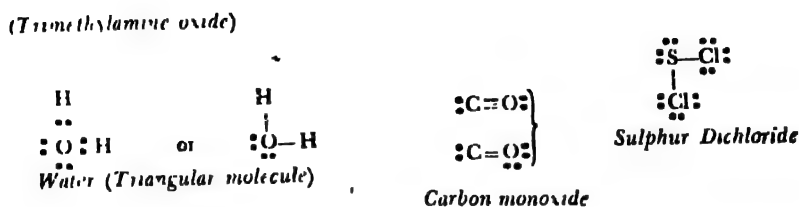
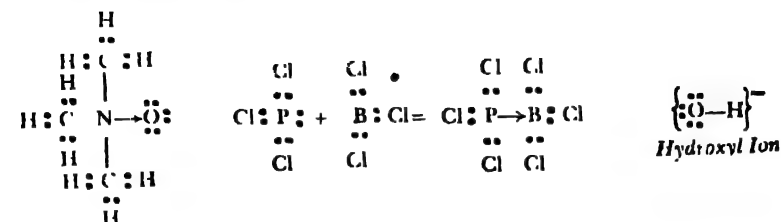
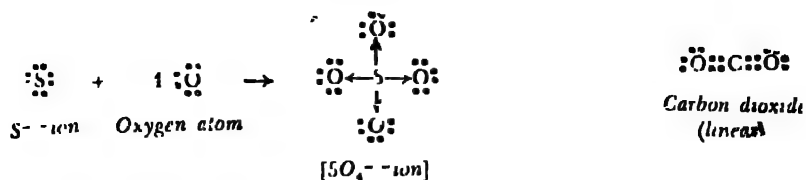


Fig. 139—কয়েকটি সমযোজী অণুর ইলেকট্রনীয় সংকেত

(ক্লোরিন ডাইঅক্সাইড অণুর মোট ইলেকট্রন সংখ্যা অযুগ্ম; এই অণুর তিনটি সম্ভবপর সংশ্লিষ্ট রূপ দেখানো হইয়াছে; অণুটির প্রকৃত অবস্থা এই তিনটি রূপের সংশ্লিষ্ট সংকর resonance hybrid)।

মূলতঃ একটি পরমাণু হইতে উদ্ভূত ; সাধারণতঃ জটিল যৌগে এই ধরনের যোজ্যতার সাক্ষাৎ পাওয়া যায়। সালফেট আয়ন,  $SO_4^{--}$ , ইহার একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত, এই আয়নে অক্সিজেন পরমাণুগুলি কেন্দ্রবর্তী সালফার পরমাণুর সহিত স্থানাংকিক সমযোজ্যতা দ্বারা সংযুক্ত (৬১০ পৃষ্ঠা)।

৬১০ পৃষ্ঠায় কয়েকটি অক্সিজেনাসিডের ক্ষেত্রে স্থানাংকিক সমযোজ্যতার কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হইয়াছে ; লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, স্থানাংকিক সমযোজ্যতাকে ভীর চিহ্নিত রেখা দ্বারা এবং সাধারণ সমযোজ্যতাকে সাধারণ সরলরেখা দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। অবশ্য পরমাণুর মধ্যে সংযোগকারী ইলেকট্রন-জোড়া একটি বা উভয় পরমাণু হইতেই উদ্ভূত হউক না কেন, তাহাতে বন্ধন-শক্তির কোনরূপ তারতম্য ঘটে না এবং এই কারণে স্থানাংকিক সমযোজ্যতা ও সাধারণ সমযোজ্যতা মূলতঃ অভিন্ন এবং বিশেষ কোন উদ্দেশ্য ব্যতীত সাধারণ-ভাবে উহাদের মধ্যে কোনরূপ পার্থক্য চিহ্নিত করার প্রয়োজন নাই।

ত্রিযোজী বোরন যৌগে বোরনের সর্ববহিঃস্থ খোলকে ছয়টি ইলেকট্রন থাকে, এবং এই যৌগসমূহ  $NH_3$ ,  $PCl_3$ , ইত্যাদি যে সকল যৌগে অন্ততঃ এক জোড়া অবাবহৃত ইলেকট্রন আছে তাহাদের সহিত সংযুক্ত হইয়া  $H_3N \rightarrow BF_3$ ,  $PCl_3 \rightarrow BCl_3$  ইত্যাদি ধরনের অণু গঠন করে (৬১০ পৃষ্ঠা)। ইহার স্থানাংকিক সমযোজ্যতার প্রকৃষ্ট উদাহরণ এবং ইহাদের সাধারণতঃ ভীর চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

সমযোজী বন্ধনের আংশিক আয়ননীয় প্রকৃতি এবং অণুর দ্বিমেরুতা (Partial Ionic Character of Covalent Bonds and Polarity of Molecules) : যেহেতু সমযোজী বন্ধনের উদ্ভব ঘটে দুইটি পরমাণুর পারমাণবিক কক্ষকের পারস্পরিক অধিরোপণের ফলে, এবং বিভিন্ন প্রকার পারমাণবিক কক্ষকের আকৃতি ও ত্রিমাত্রিক প্রতিসমতা বিভিন্ন প্রকার, অতএব সহজেই বুঝা যাইতে পারে যে, দুইটি পরমাণুর কক্ষকের পরস্পর অধিরোপণের ফলাফল উভয় পরমাণুর পক্ষেই সমান নাও হইতে পারে ; উৎপন্ন কক্ষকের ইলেকট্রন-মেঘের উপর কোন একটি পরমাণু অপব পরমাণু অপেক্ষা অধিকতর প্রভাব বিস্তার করিতে পারে। ইহার অর্থ, পরমাণু দুইটির মধ্যে ইলেকট্রনীয় তড়িৎআধান সমভাবে বণ্টিত নাও হইতে পারে এবং ইহার ফলে সমযোজী বন্ধনটির আংশিক আয়ননীয় প্রকৃতির উদ্ভব ঘটিতে পারে। উল্লিখিত কারণে সমযোজী বন্ধনের যে আয়ননীয় প্রকৃতির উৎপত্তি ঘটে তাহার যে-কোন প্রান্তিক মান হওয়া সম্ভব, এবং তড়িৎযোজ্যতাকে সমযোজ্যতারই একটি প্রান্তিক রূপ হিসাবে গণ্য করা যাইতে পারে। সমযোজী বন্ধনের এইরূপ

আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির দরুণ এই ধরনের অণুতে যিমেক্স ডামকের উৎপত্তি ঘটে। ইহা ব্যতীত, কোন নির্দিষ্ট প্রকার সমযোজী বন্ধনের দৈর্ঘ্য বন্ধনটির আংশিক আয়নীয় প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল ; এই কারণে বিভিন্ন যৌগের বন্ধন-দৈর্ঘ্যের মধ্যে যথেষ্ট বিভিন্নতা থাকিতে পারে।

সমযোজ্যতার অষ্টক তত্ত্বের অসুবিধা (Difficulties of the Octet Theory of Covalency) : অষ্টক তত্ত্বটি যে সম্পূর্ণ ব্যতিক্রমহীন তাহা নহে। এই তত্ত্বটির সহিত সজ্জিহীন কয়েকটি বিষয় নিয়ে আলোচিত হইল।

(ক) অযুগ্ম-সংখ্যক ইলেকট্রন-বিশিষ্ট অণু : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, ইত্যাদি নিভাশুই স্বল্পসংখ্যক কয়েকটি উদাহরণ ব্যতীত অত্যন্ত বাবতীর প্রকার জ্ঞাত রাসায়নিক যৌগে যুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রন বর্তমান, এবং প্রকৃতপক্ষে এই তথ্যটি লক্ষ্য করিয়াই লুইস (G. N. Lewis) তাঁহার বিখ্যাত সমযোজ্যতা তত্ত্ব উদ্ভাবনে প্রয়াসী হন। অযুগ্মসংখ্যক ইলেকট্রনবিশিষ্ট এই ধরনের সকল যৌগই এই অর্থে কিছুটা অস্বাভাবিক যে উহার সকলেই অত্যন্ত সক্রিয়, গাঢ় বর্ণযুক্ত এবং উহাদের প্যারাচৌম্বকীয় ধর্ম বর্তমান। উহাদের স্বাধীন মুক্ত অন্ত্রের অত্যন্ত কারণ অবশুই সংস্পন্দন ঘটিত স্থানিভবধর্ন প্রক্রিয়া (৬১০ পৃষ্ঠার ClO<sub>2</sub>-র ইলেকট্রনীয় গঠন দ্রষ্টব্য)।

(খ) অসম্পূর্ণ-খোলক-বিশিষ্ট পরমাণু : BF<sub>3</sub> যৌগটি কেন সমযোজী (ভডিংযোজী নহে) তাহার কারণ পূর্বেই ব্যাখ্যা করা হইয়াছে (৬০২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। কিন্তু এই যৌগে, এবং বস্তুতঃপক্ষে অনেক বোরন যৌগেই বোরন পরমাণুর সর্ব-বহিঃস্থ খোলক অসম্পূর্ণ এবং উহাতে মাত্র ছয়টি ইলেকট্রন থাকে। এই ধরনের যৌগ সাধারণতঃ অতিমাত্রায় সক্রিয় প্রকৃতিবিশিষ্ট হইয়া থাকে এবং ইলেকট্রন-গ্রহীতা (৬১০ পৃষ্ঠা) রূপে কার্য করে ; ইহাদের ইলেকট্রনীয় গঠন এখনও পর্যন্ত বিশেষ স্পষ্টভাবে বুঝা সম্ভব হয় নাই।

(গ) পরিবর্ধিত যোজ্যতা-খোলক-বিশিষ্ট পরমাণু : এমন অনেক সুপরিচিত যৌগ আছে, যথা PCl<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, OsO<sub>8</sub>, ইত্যাদি যাহাদের কেন্দ্রস্থ পরমাণুটির সর্ববহিঃস্থ খোলকে যথাক্রমে দশটি, বারটি ও ষোলটি ইলেকট্রন আছে। আয়োডিন ঘটিত অনেক যৌগেও অষ্টক সূত্র ব্যতিক্রমের এইরূপ উদাহরণ লক্ষ্য করা যায়, যথা আয়োডিন পেন্টা- ও হেক্টা-ফ্লোরাইড (IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>), ট্রাই-আয়োডাইড আয়ন (I<sub>3</sub>-), ইত্যাদি। কিন্তু প্রথম হ্রস্ব পর্যায়ের অন্তর্ভুক্ত কোন মৌলের ক্ষেত্রেই এইরূপ ঘটে না, কারণ তত্ত্বগত বিচারে দেখা গিয়াছে যে, উহাদের যোজ্যতা কক্ষপথের সর্বাধিক ইলেকট্রন ধারণক্ষমতা হইল আট।

(গ) নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহের যৌগ : সম্প্রতি কিপ্টন, জেনন ও রেডনের কিছু কিছু রাসায়নিক যৌগ আবিষ্কৃত হইয়াছে। তন্মধ্যে সর্বাধিক সুপরিচিত উদাহরণ হইল  $\text{XeF}_4$ ; জেনন ও ফ্লোরিনের মিশ্রণকে  $400^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় উত্তপ্ত করিয়া 1962 খ্রীষ্টাব্দে সর্বপ্রথম এই যৌগের ক্রিস্টিসিত লবণ প্রস্তুত করা হইয়াছে। (৩১২ পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)। এই ধরনের যৌগ গঠন অবশ্যই অর্ধেক তত্ত্বের সম্পূর্ণ পরিপন্থী, কিন্তু সম্ভবতঃ অপেক্ষাকৃত ভারী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের স্বল্প আয়নায়ন বিভব ও ফ্লুরোজেনের যথেষ্ট অধিক ইলেকট্রন-বন্ধুতার ফলেই এইরূপ ঘটয়া থাকে।

ইহা হইতে বুঝা যায় যে, অর্ধেক তত্ত্ব বা কক্ষক অধিবোধন সংক্রান্ত স্থূল চিত্ররূপ যদিও বিষয়টি সাধারণভাবে বুঝিবার পক্ষে অবশ্যই যথেষ্ট উপযোগী, কিন্তু প্রকৃতপক্ষে পবমাণুব তরঙ্গবলবিদ্যাভিত্তিক শক্তি-সম্পর্কিত বিভিন্ন তথ্যাদি অনেক বেশী গুরুত্বপূর্ণ।

সংস্পন্দন (Resonance) : লুইসের অর্ধেক তত্ত্বের সাহায্যে যে কোন যৌগের ইলেকট্রনীয় গঠন লেখা যাইতে পারে। কিন্তু অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, একই অণুকে একাধিক বিকল্প ইলেকট্রনীয় সংকেত দ্বারা প্রকাশ করা যাইতে পারে এবং তন্মধ্যে কোন গঠনটি সঠিক তাহা নির্ধারণের সমস্যা দেখা দেয়।

পাউলিং তরঙ্গবলবিদ্যার ভিত্তিতে এই সমস্যাটির এইরূপ সমাধান করেন যে, এই ধরনের ক্ষেত্রে অণুটির প্রকৃত অবস্থা-নির্দেশক তরঙ্গ-অপেক্ষকটি সম্ভবপর বিভিন্ন গঠনসমূহের তরঙ্গ-অপেক্ষকের সরলবৈখিক সমবায়নে এমনভাবে গঠিত হয় যাহাতে শক্তির ন্যূনতম মান পাওয়া যায়। এইরূপ শক্তিব ন্যূনতম মানে পৌঁছানর ফলে সংগঠক গঠনসমূহের গড় অপেক্ষা প্রকৃত অণুটি অপেক্ষাকৃত অধিক স্থায়ী প্রকৃতি-বিশিষ্ট হইয়া থাকে। উপরন্তু, সংগঠক গঠনগুলি যতই পরস্পরের অধিকতর সদৃশ হইবে, প্রকৃত অণুটি ততই অধিকতর স্থায়ী হইবে।

সম্ভবপর একাধিক বিভিন্ন ইলেকট্রনীয় গঠনের যেকোন সূচ্য সমন্বয়ের ফলে অণুর শক্তির ন্যূনতম মান পাওয়া যায়, অর্থাৎ অণুটির স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়, অণুর প্রকৃত অবস্থাবোধক সেই বৈশিষ্ট্যকে পাউলিং নামকরণ করেন সংস্পন্দন। অণুর প্রকৃত অবস্থাকে সম্ভবপর বিভিন্ন গঠনগুলির সংস্পন্দন সংকর (Resonance hybrid) বলা হয়, অথবা কিছুটা ভিন্নভাবে বলা হইয়া থাকে যে, অণুটি দুই বা ততোধিক ইলেকট্রনীয় গঠনের মধ্যে সংস্পন্দিত হইতেছে। অবশ্য, এই সংস্পন্দনশীল গঠনগুলির নিজস্ব কোন স্বাধীন অস্তিত্ব নাই। উপরন্তু, সংস্পন্দনের ফলে বন্ধন-দৈর্ঘ্যের প্রায়শঃই সংকোচন ঘটে।

ওজোন অণু নিম্নলিখিত দুইটি সংস্পন্দনশীল গঠনের সমন্বয়ে উৎপন্ন বলিয়া মনে করা হয় :



এই গঠনদ্বয় পরস্পর সদৃশ এবং ইহার ফলে অণুটির স্থায়িত্ব আরও বৃদ্ধি পায় ; ওজোন অণুর স্থায়িত্বের ইহা অন্যতম কারণ । সংস্পন্দনের ফলেই ওজোনের দুইটি O—O বন্ধন পরস্পর সম্পূর্ণ অনুকূপ বলিয়া মনে হয় এবং প্রত্যেকটি বন্ধন এক বন্ধন ও দ্বি-বন্ধন উভয়েরই বৈশিষ্ট্য সমন্বিত ।

স্পষ্টভাবে বুঝা প্রয়োজন যে, সংস্পন্দনের অর্থ ইহা নহে যে, ওজোনে উপরোক্ত দুই প্রকার অণু পরস্পর সাম্যাবস্থায় রহিয়াছে ; প্রকৃতপক্ষে ওজোনে সকল অণুই একই প্রকার এবং ইহা এই দুইটি রূপের এমন ধরণের সমন্বয়ে উৎপন্ন যাহাতে অণুর প্রকৃত অবস্থা উপরোক্ত প্রত্যেকটি গঠন অপেক্ষাও অধিকতর স্থায়ী হয় । একটি রূপক আলোচনা করিলে বিষয়টি সম্ভবতঃ অধিকতর স্পষ্টভাবে বুঝা যাইতে পারে । সবুজ কাঁচের মধ্য দিয়া দৃষ্টিপাত করিলে উহাকে হলুদ ও নীল কাঁচের সমন্বয় বলিয়া মনে হয় ; সুতরাং, স্ফাধারণভাবে বলা যাইতে পারে, সবুজ বর্ণ হলুদ ও নীল বর্ণের মিলিত ফল, এবং অনুরূপভাবে, অণুর প্রকৃত অবস্থা বিভিন্ন সংগঠক সংস্পন্দনশীল গঠনসমূহের সমন্বয় মাত্র ।

সংস্পন্দনের তিনটি প্রধান বৈশিষ্ট্য হইল :

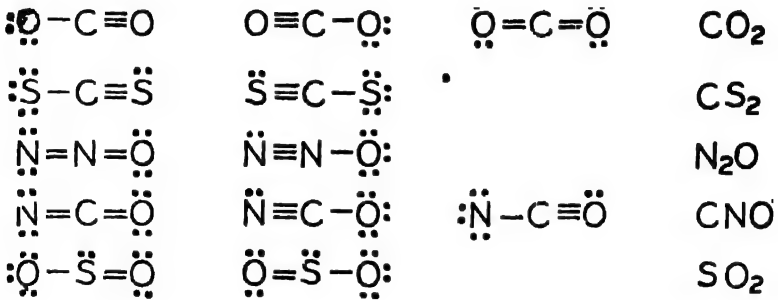
(ক) সংস্পন্দনশীল গঠনসমূহের যে কোনটি অপেক্ষা প্রকৃত অণুর স্থায়িত্ব কিছু বেশী হইয়া থাকে । ইহাব অর্থ, অণুটির দহন-বিক্রিয়া বা হাইড্রোজেন-সংযোজন বিক্রিয়ার সংস্পন্দনশীল গঠনগুলির যে-কোনটির ভিত্তিতে যত তাপ উদ্ভূত হওয়া উচিত বলিয়া গণনা করা যায় প্রকৃতপক্ষে তদপেক্ষা কম তাপ উদ্ভূত হয় ।

(খ) বন্ধন-দৈর্ঘ্য সাধারণতঃ প্রমাণ মান অপেক্ষা কম হইয়া থাকে ।

(গ) বন্ধন-ক্রমের পরিবর্তন ঘটে, অর্থাৎ কোন C—C বন্ধন বিস্তৃত একবন্ধনের পরিবর্তে আংশিক দ্বি-বন্ধনের বৈশিষ্ট্য প্রাপ্ত হইতে পারে । ইহাব ফলে আবর্তনের স্বাধীনতা ক্ষুণ্ণ হয় এবং অণুটির সমতলীয় আকৃতি লাভ করিবার প্রবণতার উদ্ভব ঘটে ।

সংস্পন্দনের উল্লিখিত বৈশিষ্ট্যগুলি বিউটাডায়ীন,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  -এর ক্ষেত্রে নিম্নে আলোচনা করা হইতেছে । বিউটাডায়ীন অণুতে ইথিলীন ধরণের দুইটি দ্বি-বন্ধনের আন্তঃকর্ত্তে ভিত্তিতে উহার হাইড্রোজেন-সংযোজনে তাপের যে মান

তত্ত্বগতভাবে গণনা করা যায় প্রকৃত মান ভদ্রপেক্ষা কিছু কম ; বস্তুতঃপক্ষে, উল্লিখিত গঠন অপেক্ষা অণুটির প্রকৃত অবস্থার স্থায়িত্ব প্রায় 3.5 কিলোক্যালরি পরিমাণ বেশী ; ইহাই অণুটির সংস্পন্দন শক্তি (resonance energy)। দ্বিতীয়তঃ, সাধারণ C-C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.54Å হইলেও বিউটাডায়ীনের কার্বন-কার্বন বন্ধন-দৈর্ঘ্যের মান 1.46Å। তৃতীয়তঃ, বিউটাডায়ীনের C-C বন্ধনের আংশিক দ্বি-বন্ধন বৈশিষ্ট্য আছে। সংস্পন্দনের আর একটি প্রকৃষ্ট দৃষ্টান্ত হইল বেঞ্জিন ; ইহার প্রধান দুইটি সংস্পন্দনশীল গঠন পরস্পর সদৃশ বলিয়া ইহার সংস্পন্দন শক্তির মান যথেষ্ট বেশী প্রায় 39 কিলোক্যালরি। সংস্পন্দনের ফলে বেঞ্জিন অণু সমতলীয় আকৃতি প্রাপ্ত হয় এবং সকল কার্বন-কার্বন বন্ধনদৈর্ঘ্যের মান পরস্পর সমান (1.39Å) হইয়া দাঁড়ায় (C=C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.34Å অপেক্ষা বেশী এবং C-C বন্ধন-দৈর্ঘ্য 1.54Å অপেক্ষা কম)। সুতরাং বেঞ্জিনে সকল কার্বন-কার্বন বন্ধন পরস্পর সম্পূর্ণ অভিন্ন এবং আংশিক দ্বি-বন্ধন প্রকৃতি-বিশিষ্ট।



জৈব যৌগে সংস্পন্দনের অস্তিত্ব প্রায়শঃই লক্ষ্য করা যায় ; RCOO<sup>-</sup>-আয়নে অক্সিজেন পরমাণু দুইটির অভিন্নতা ইহার অতি সরল দৃষ্টান্ত। সংস্পন্দনের কয়েকটি উদাহরণ উপরে প্রদত্ত হইল। CO<sub>2</sub>-এর ক্ষেত্রে লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, প্রথম দুইটি সংস্পন্দনশীল রূপ পরস্পর সদৃশ বলিয়া তৃতীয় রূপটি অপেক্ষা উহাদের গুরুত্ব অপেক্ষাকৃত অধিক।

সংস্পন্দনতত্ত্ব ভৌত-রসায়নের ক্ষেত্রে ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হইয়া থাকে এবং বহু তথ্য ইহাৰ দ্বারা ব্যাখ্যাত হয়, যদিও ক্রমশঃই এইরূপ ধারণার সৃষ্টি হইতেছে যে, সংকর-বন্ধন ও ইলেকট্রনের অনিদিষ্ট অবস্থানতত্ত্ব আরও স্পষ্ট চিত্র অঙ্কনে সক্ষম।

**হাইড্রোজেন বন্ধন (Hydrogen Bond) :** হাইড্রোজেন পরমাণু যদিও মূলতঃ একবোজী, কিন্তু বহু বিভিন্ন প্রকার তথ্যাদি হইতে আপাতদৃষ্টিতে মনে হয় যে, কোন কোন যৌগে উহা বাহ্যতঃ দ্বিবোজী পরমাণু রূপে কার্য করে। কোয়াটারনারী অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের তুলনায় অ্যামোনিয়াম হাইড্রক্সাইডের অতি মৃদু ক্ষারীয় প্রকৃতি ব্যাখ্যা করিবার উদ্দেশ্যে সর্বপ্রথম এইরূপ ধারণার সহায়তা লওয়া হইয়াছিল। অ্যামোনিয়া জলের সহিত সংযুক্ত হইয়া সমযোজী  $\text{NH}_4\text{OH}$  অণু গঠন করে যাহা অতি স্বল্প মাত্রায় আয়নায়িত হয়।



$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HOH}$  যৌগে একটি হাইড্রোজেন পরমাণু মূলতঃ দ্বিবোজী পরমাণুর স্থায় অচলবণ করে, এবং এই H পরমাণুটি অক্সিজেন ও নাইট্রোজেন পরমাণুর মধ্যে H-বন্ধন বা H-সেতু গঠন কবে বলা হয়। কোয়াটারনারী অ্যামোনিয়াম যৌগ, যথা,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  যৌগে এই ধরণের সেতু গঠিত হওয়া সম্ভব নহে এবং এই কারণেই এই ধরণের যৌগ যথেষ্ট মাত্রায় আয়নায়িত হয় এবং উহাদের তীব্রতা প্রায় কষ্টিক সোডা ব সম্বন্ধে তুলনীয়।

হাইড্রোজেন বন্ধন দুই ধরণের হইতে পারে, যথা—

(i) আন্তঃ-আণবিক (Intra-molecular) H-বন্ধন, অর্থাৎ দুইটি পৃথক পৃথক অণুর মধ্যে গঠিত হাইড্রোজেন বন্ধন ; এবং,

(ii) অন্তঃ-আণবিক (Inter-molecular) H-বন্ধন, অর্থাৎ একই অণুর দুইটি পরমাণুর মধ্যে গঠিত হাইড্রোজেন বন্ধন।

**আন্তঃ-আণবিক H- বন্ধন গঠন :** এই ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের জন্যই HF,  $\text{H}_2\text{O}$ , বিভিন্ন প্রকার অ্যালকোহল, ইত্যাদির যুক্ত-অণু গঠনের প্রবণতা দেখা দেয়। H-বন্ধন গঠনের ফলে F—H-এর দুই বা বহুসংখ্যক অণু পরস্পর সংযুক্ত হইয়া শৃঙ্খলাবদ্ধ অবস্থার থাকে, নিম্নের (i) নং চিত্র প্রদর্শিত ; লক্ষ্য করিতে হইবে যে, F—H...H-এর আকৃতি সরলরৈখিক, কিন্তু H—F...H কোণের মান  $140^\circ$ । জল বিভিন্ন মাত্রার যুক্ত-অণু প্রকৃতিবিশিষ্ট ; বরফের গঠন (ii) নং চিত্রে দেখানো হইয়াছে। হাইড্রোজেন-বন্ধনের ফলে জলের যুক্ত-অণু প্রকৃতির উৎপত্তি হেতু ষষ্ঠ শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত অগ্রাণু মৌলের হাইড্রাইডসমূহ, যথা  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  ও  $\text{H}_2\text{Te}$  অপেক্ষা জলের ক্ষুদ্রতম অস্বাভাবিক বেশী হইয়া থাকে। একাধিক জল-অণুর মধ্যে আন্তঃ-আণবিক হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের ফলেই জলের বিভিন্ন প্রকার অস্বাভাবিক ধর্ম লক্ষ্য করা যায়।

সমসংখ্যক কার্বন পরমাণুবিশিষ্ট কিটোন অপেক্ষা এনল (enol) ধরণের জৈব-যৌগের ক্ষুটনাংক বেশী হওয়ার কারণও এই একই প্রকার, অর্থাৎ হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠন এবং তাহার ফলে যুক্ত-অণু প্রকৃতির উৎপত্তি। অ্যাসেটিক অ্যাসিড (iii) নং চিত্র) বা অন্যান্য ফ্যাটি অ্যাসিডের দ্বি-অণু গঠনও এই একই কারণে ঘটিয়া থাকে। জীব-রসায়নের ক্ষেত্রেও হাইড্রোজেন-বন্ধনের ভূমিকা অতি গুরুত্বপূর্ণ, কারণ বিভিন্ন প্রকার প্রোটিন ও নিউক্লিক অ্যাসিডের সাংগঠনিক রূপ (জীবন্ত কোষের বিবিধ কার্যকলাপ ও প্রোটিন প্রস্তুতির নিয়ন্ত্রক জিন-এর সাংগঠনিক মূল একক হইল বিভিন্ন প্রকার নিউক্লিক অ্যাসিড) হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের উপর বহুলাংশে নির্ভরশীল; এইসকল ক্ষেত্রে সাধারণতঃ  $N-H \cdots O$  ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠিত হইয়া থাকে।

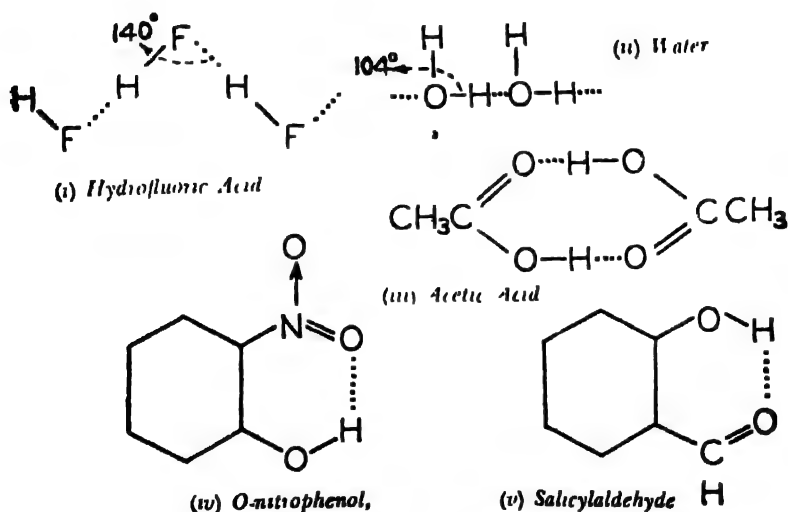


Fig 140—হাইড্রোজেন-বন্ধনের উদাহরণ

অন্তঃ-আণবিক H-বন্ধন গঠন : জৈব রসায়নের কিছু কিছু অস্বাভাবিক ধরণের তথ্যাদি, বিশেষতঃ অর্থো-যৌগসমূহের বিভিন্ন প্রকার ভৌত ধর্মের এই ধরণের হাইড্রোজেন-বন্ধন গঠনের ভিত্তিতে সহজেই ব্যাখ্যা করা যায়। উদাহরণরূপ, Ortho-নাইট্রোফেনল (এবং হ্যালোজেন ঘটিত অর্থো-ফেনলসমূহ) ও স্যালিস্যালডিহাইড সহজেই স্টিম-উদ্বায়ী, কিন্তু প্যারা-সমাবলম্বী যৌগগুলি এইরূপ নহে; হাইড্রোজেন-বন্ধনের মাধ্যমে ষড়ভুজাকার চক্র গঠনের ভিত্তিতে



অতি সহজেই ইহার ব্যাখ্যা করা সম্ভব (iv) ও (v) নং চিত্র দ্রষ্টব্য। এই একই কারণে অম্লীয় সমাবরনী যৌগের তুলনায় অম্লো-যৌগের ক্ষটনাংক কম এবং দ্রবণীয়তা অপেক্ষাকৃত বেশী হয়। থাকে।

লক্ষ্য করা প্রয়োজন যে, হাইড্রোজেন-বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে কেবলমাত্র অতিমাত্রায় তড়িৎ-ঋণাত্মক পৰমাণুব মধ্যে পারস্পরিক বন্ধন গঠনের উদ্দেশ্যে, যথা F, O, N এবং কোন কোন ক্ষেত্রে Cl। কোন কোন বিজ্ঞানী এইরূপ ধারণা প্রকাশ করেন যে, A—H—B হাইড্রোজেন-বন্ধনটি প্রকৃতপক্ষে A...H—B ও A—H...B এই দুইটি সংস্পন্দন সংকব। কিন্তু এই ধারণা গ্রহণীয় নহে এই কারণে যে, প্রায় ক্ষেত্রেই লক্ষ্য করা যায় যে হাইড্রোজেন পরমাণুটি A ও B-এর সঠিক মধ্যস্থলে অবস্থান করে না। আবার, হাইড্রোজেন পরমাণুটি দুইটি সমযোজী বন্ধন গঠন কবিতো, এই ধারণাও তত্ত্বগত কারণে গ্রহণ করা যাইতে পারে না। সাধারণতঃ মনে করা হয় যে, হাইড্রোজেন বন্ধনের উৎপত্তি ঘটে দ্বিবিদ্যুতিক কাংশে; প্রোটনটির ধনাত্মক তড়িৎ-আধান হেতু উহা তার তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণুটির অব্যবহৃত ইলেকট্রন জুটিকে আকর্ষণ কবে এবং এইভাবে পরমাণু দুইটির মধ্যে হাইড্রোজেনের মাধ্যমে সংযোগ সাপিত হয়। হাইড্রোজেন-বন্ধন, অবশ্য, অত্যন্ত দুর্বল ধরণের বন্ধন; সাধারণ সমযোজী বন্ধনের বন্ধন-শক্তি মোটামুটিভাবে 50 হইতে 100 কিলোক্যালরি, কিন্তু হাইড্রোজেন বন্ধনের বন্ধনশক্তি সাধারণতঃ মাত্র 4 হইতে 10 কিলোক্যালরি হইয়া থাকে।

### প্রশ্নমালা

1. সংক্ষিপ্ত টীকা লিখ :—(i) পারমাণবিক সংখ্যা, (সংজ্ঞা, উপযোগিতা ও পরীক্ষামূলক নির্ধারণ) (ii), আটসোটোপ, (iii) যোজ্যতা-ইলেকট্রন, (iv) ইলেকট্রনীয় সংকেত, (v) সংস্পন্দন, ও (vi) হাইড্রোজেন-বন্ধন।

2. যোজ্যতাসংক্রান্ত আধুনিক মতবাদ আলোচনা কর।

3. তড়িৎযোজ্যতা ও সমযোজ্যতা বলিতে কি বুঝায়? পারমাণবিক গঠনের পরিপ্রেক্ষিতে পরিবর্তনশীল যোজ্যতা সম্পর্কে একটি সংক্ষিপ্ত আলোচনা কর।

4. নিম্নলিখিত অণু ও আয়নগুলির ইলেকট্রনীয় গঠন লিখ :—(ক)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  (খ)  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  এবং কোনটি তড়িৎযোজী ও কোনটি সমযোজী তাহা উল্লেখ কর।

5. আন্তঃ-হ্যালোজেন যৌগের অণু যুগ্মসংখ্যক পরমাণু দ্বারা গঠিত, কিন্তু পলিহ্যালাইড আয়নের সংগঠক পরমাণু সংখ্যা অযুগ্ম—লুইসের সমযোজ্যতা তত্ত্বের ভিত্তিতে ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর।

### সমাপ্ত

## নির্ঘণ্ট

বিষয়	পৃষ্ঠা
অধিশোধন তত্ত্ব, ল্যাউম্যার	৫০৬
অনাদর্শ দ্রবণ	২২০
অনুপ্রভা	৪২০
অনুঘটক অ্যাসিড	৪৫৭, ৪২৬
"    বিষ	৪৭৮
"    উদ্দাপক	৪৭৮
অনুশটন, জলের	৪৭৮
অনুগ্যাপন	২৩
অনুকপ অবস্থা সূত্র	৭৩
অনুসরণ পদ্ধতি	৫৬৮
অন্তবর্তী অবস্থাতত্ত্ব	৪৭০, ৪৮০
অপলয়ন ক্রিয়া	৫৩০
অপরাবর্তা বিক্রিয়া	৩০৫
অপ্রতিসর কানন পরমাণু	১২০
অবাক গড় পথ	২০
অবয়ব	৩৩৪
অবলোহিত আলোক-শোষণ	১২৫
অধিশোধন	৫০১
অবস্থান ক্রমবর্তন	৭০
অভিস্রাবণ	২৫০
অভিস্রাবীয গুণাংক	২২৪
"    চাপ	২৫১
অর্ধ-আয়ুষ্কাল	৪৫২, ৫৬৩
অর্ধমৌলিক বন্ধন	৬২০
অসওয়ান্দ লঘুতা-সূত্র	৩৭৩
অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা	৩২৯
অস্থি বা পরিমাণক ধর্ম	১০৭
আইনস্টাইনের তুল্যতা সূত্র	৪২১
আইসোটোপ	৭৮৭
আদর্শ হিড়িংঘাব বিভব	৪১০
আদর্শ গ্যাস	৮, ১৪৭
আদর্শ দ্রবণ	২২০
আণবিকতা ও ক্রম	৪৪২
আন্তঃ-আয়নীয় আকর্ষণ	৩৬৩
আণবিক আয়তন	১৩
"    আকৃতি	৬০৭
"    প্রতিসরণ	১২১
আপেক্ষিক আয়তন	১০৮
"    আবর্তন	১১৯
"    ভাপ, গ্যাসের	২৫, ১৪৫
"    পরিবাহিতা	৩৫২

নিয়ম	১৩৮
আপেক্ষিক প্রতিসরণ	২১১
আবেগ নৌলৈব পৰীক্ষা	২১২
আবেগ কাল	১৫৫
আভ্যন্তরীণ শক্তি	১৭৪
আর্দ্র বিশ্লেষণ	৩৮০
আগোক নিশ্চয় অর্থতা	৪২৪
আলোক বসায়নের মূল বৃত্তসমূহ	৭২০
,, রশ্মিব আবর্তন	১১৮
,, শোষণ	১২২
,, সুবেদীকরণ	৪২২
,, সুবেদী পদার্থ	৪২১
,, সংশ্লেষণ	৪২৪
আলুকা পদার্থ কণিকা	৪৪৮
,, ,, ,, বিক্ষেপন	৪৭৩
আ্যকটিনিক বস্তু	৪৮৭
আ্যকটিভিটি গুণাংক	২১৪
আ্যগুজ্জব পরীক্ষা	৬৮
আ্যমাগা রেখা	২৬
আ্যসিডেব আধুনিক ধারণা	৪৭৬
,, তীব্রতা	৪২১, ৪২৪
আয়ন-জুটি	৬৬৩
আয়নীয় গুণফল, জল	৬৭৬
আয়নসমূহের হানান্তর হিটক	৬৪৪
আয়নীয় সচলতা	২৬৬
,, সামান্যতা	৬৭২
আয়নের অচ্ছাদন	৬৭৯
,, দ্রুত গতিবেগ	৬৬৬
আয়োড়িন-আয়োডাইড সামান্যতা	৬৭২
আবহনিকায়সেব তত্ত্ব-বিবোজন	৩২০, ৩৪৭
আংশিক গাঠন	২২৯
আংশিক-প্রবেশ পর্দা	২২৮, ২৪১
ইলেক্ট্রিক্যাল অপবর্তন	১৪৭
ইলেকট্রন	৪৪৪
ইলেকট্রনের তড়িতাধান	১১৪
,, <i>elm</i>	৪৪১
ইমালুসন	৪২২
ইলেকট্রোফোবেসিস	৪২৭
একক বহুপদ	৮৮
একক মূলধন	২৪
এক-ক্রম বিক্রিয়া	৪৪৪

বিষয়	পৃষ্ঠা	বিষয়	পৃষ্ঠা
এনজাইম	৪৮০	গ্যাস'র পরিব্যাপন	২৩
এনট্রপি	১৮৮	গ্যাসীয় বিয়োজন	৪৬, ৩১০
এনথালপি	১৫৮, ১৫৩	গ্যাসের ঘনত্ব	৪৭
উত্তেজিত অণু	১২৫, ৪৮২	চক্রীয় পদ্ধতি	১০৬, ১৮৪
উদগ্রহণ, উদ্ভাগ	৩৪২	চব্বিশ ভাপমাত্রা	৬
উদ্ভ্রাস্তীয় মিশ্রণ	৩৪২	চার্লস সূত্র	৫
উভয়মুখী তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থ	৪৩১	ভিত্তবর্তী যৌগ	১০৩
উদ্ভূতপাতন	৩৫৮	জটিল লবণ	৩৭৭, ৩৭৯, ৩৯০
কক্ষক	৪৮৫, ৫০৮	জারণ-বিজারণ বিভব	৪১৭
কণাগুল	৫১৫, ৭১৮	জারণ-বোধক	৪৭৫
কপ-সূত্র	১০৮	জীব রাসায়নিক অনুঘটন	৪৮৩
কটবেশ যন্ত্র	২৮০	জুইটাব ৭১ দি-মেক্স আয়ন	৪৩২
কঠিনবিশ্লেষণ	২২৯	জুল-উমসন ক্রিয়া	৭৯, ১৪০
কঠিন পদার্থের সক্রিয়তা	২২১	জেটা বিভব	৫২৭
কার্বো চক্র	১৮৭	নিষ্কাশ-নিষ্কাশ	৫১৬
বিশেষ সমীকরণ	১৭২	টিউল-স্টোন	৫০২
কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা	৫৬৭	টাইটেনিয়াম সূত্র	১২৯
কাগজীয় সংরক্ষণ	৪১৯	টাইটেনিয়াম	৭৮৮
ক্রান্তীয় বিন্দু	২৫২	ডায়টোবাম	৭৮৮, ৭৯০
ক্রাউসিয়াম-ক্রোমিয়াম সমীকরণ	১০৯	ডাইপোল-ডায়মক	১২৮
ক্রোমিয়াম সমীকরণ	২০৪	ডায়টোবাম আংশিক চাপ সূত্র	২১৬
K-প্রভা	৫৭৭	ডিটোবাস সমীকরণ	৪৩
কোহল-স্ট্রাইট সূত্র	২৬৪	ডিটোব-ডিউকেন্স তত্ত্ব	২৬৩
কোয়ালিটি ক্যালকুলেশন	৪৯১	ডুমা পদ্ধতি	৪৯
কোয়ালিটি, জারণ-আবহ	৫১৮	ডুলং ও পেটিট সূত্র	৯১
,, , জারণ-বিক্রয়	৫১৮	তরল অবস্থা	৬৬
কোলয়েডীয় কণিকার আকার	৫১৫	তরলের মিশ্রণ-যোগ্যতা	২৩৬
,, , জারণ-প্রক্রিয়া	৫২০	,, , সালফাইড	১১৪
,, , তড়িৎবিশ্লেষণ পদার্থ	৫২০	তরল-জুটি, আংশিক তরলীয়	২২৭
কোলয়েডীয় তরলক্রিয়া	৫২৮	তল-টান	১০৯
ক্যালোরিমিটার তড়িৎধার	৪১৫	তড়িৎ-চালক বল	৪০৪
কার্বার তীব্রতা	৪২১, ৪২৫	,, , বিশ্লেষণ	৩৪৭
গতিবেগ, গড় দ্বিঘাতীয়, বর্গমূল	১৬	,, , বিয়োজন	৩৪৭
,, , সাধারণ	১৯	,, , যোজ্যতা	৬০০
গতির তত্ত্ব	১৩	,, , রাসায়নিক তুল্যাংক	৫৫০
গঠন-তাপ	১৫৬	তড়িৎ-প্রবাহের কার্যকারিতা	৩৫২
গামা-বিশ্রি	৫৫৯	ভাপ-উদ্ভাবী যৌগ	১৫৬
গাঢ়-কোষ	৭১৪	,, , শোষণ যৌগ	১৫৬
গিব্‌স মুক্তশক্তি	১১৪	ভাপীয় বিয়োজন	৪৭, ১১০
গিব্‌স-হেল্মহোল্টজ সমীকরণ	২০০, ২০৬, ৩১৫, ৪০০	ত্রি-ক্রম বিক্রিয়া	৪৬১
গ্রাহাম সূত্র	১৮	ত্রি-বিন্দু	৩৩৭
গোষ্ঠ সংখ্যা	৫৩১	তেকজিক্রিয়া	৫৫৭
গ্যাস তরলীকরণ	৬৬, ৭৭	তেকজিক্রিয় মৌল, পর্যায়সারণীতে	৫৬৪
		বিশ্লেষণীয় মিশ্রণ	৭৮

বিষয়	পৃষ্ঠা	বিষয়	পৃষ্ঠা
দশা	৩৩৪	প্রতিসরণ	১২১
দশা-চিত্র, জলের	৩৩৬	প্রথম সূত্র, তাপগতি বিজ্ঞান	১৩৪
.. সূত্র	৩৩৬	এশময়ন-ভাপ	১৬৮
বিতীয় সূত্র, তাপগতি বিজ্ঞান	১৮২	প্রাথমিক ঘনত্ব পদ্ধতি	৫৩
দতন-তাপ	১৬১	প্রোটন	৫৫৫
জবণ তাপ,	১৬৬	পাৰাবক	১১৩
জবণেৰ অস্বাভাবিকতা	২২০	প্লাজমোলিসিস	২৫৩
জবণেৰ বিযোজন ক্রিয়া	২২২	ফটোগ্রাফী	১২৫
.. সংযোজন ক্রিয়া	২২১	ফোটন, আলোক-কোয়ান্টাম	৪৮৭, ৫৫৬
জ্বাৰতা-গুণকল	৩৮৫	ফার্মাডয় ডিফি-নিয়মণ সূত্র	৮৮২
.. , বিল্লিবনী বসায়ন	৩৮৮	ফ্রিগেণ্ডলিশ-অধিশোষণ, সমতাপীয়	৫০৫
জ্বাৰতা-যেখা	২৪৩	বটন-গুণাক	২৮৮
জি-লবণ	২৭৭	.. সূত্র, বার্নস্ট	২৮৮
জনাথক অনুঘটন	৪৭৮	বন্ধন-যেখা	২২৮
জাতক বন্ধন	১০৫	বয়েল সূত্র	৪
জাত-সংকৰ	১০৩	বয়েল সূত্র প্রতিপাদন, ( গভীর তত্ত্ব	১৬
জার্নস্ট বটন সূত্র	২৪৪	.. তাপমাত্রা	৪৮
জার্নস্ট সমীকরণ	৪০২	বহুপদ	৮৭
জিউক্লিয়াৰ বিক্রিয়া, চুম্বী	৫৬৭, ৫৭৫	.. গভীর	৮৭
জিউক্লিয়াৰ বিভাজন, সংযোজন	৫২৪, ৫২৬	জ্যোতিষ	৮৭
জিউট্রন	৫৫৫	জাকলে ও হাটলে পদ্ধতি	২৫৪
PH	৪৫২-৪৫৫	জাকলে জবণ	৪৩৭
জিউট্রন	৫৫৬	জাল্পচাপ-অবনমন	২৬৭
জাকাইফাৰ পদ্ধতি	২৫১	জিক্রিয়া তাপ	১৫০
জবমাণু-কণীন	৫৭৭	জিক্রিয়াৰ অন্তর্গত	৪২৪
জবমাণু বোমা	৫২৫	জিক্রিয়াজব-গতিতত্ত্ব	৪৬২
জবায়-সারণী	৫৪২	.. জাবকেন প্রভাব	৪৩৭
জবায়-অণুবাক্য যন্ত	৫২৫	.. তাপমাত্রার প্রভাব	৪৬৭
জবায়-পরিবাহণ	৫২১	জিযোজন-দ্রব্য	১১১, ৫৭৩
জবায়-তাপ ও অপবায়-তাপ রূপান্তর	১৭২	.. মাত্রা	৫৭, ২২৩, ৫৬২
জবায়-তাপ বহুপদ	৮৮	.. জাল্পচাপ, জাবকেন	৩২১
জবায়-বহুপদ	৩৫৬	.. সৌদিক জবণ	৩২৩
জাবল্লিক কণায়ন ক্রিয়া, মোলেন	৫২৪, ৫৬৬	জোহন বডেন-জিউট্রোজেন	৫৭৮
জাবল্লিক সংযোগ সংখ্যা	১০১	জয়নটো-জিউট্রোজেন	৪২৬
জাবল্লিকতা অনুপাত	৩২১	জিউট্রোজেন গতি	৫২৬
জাবল্লিকতা, জায়নীয়	৩২৭	জাগ সমীকরণ	২৮
.. আপেক্ষিক	৩৫২, ৩৫৮	জিউট্রোজেন পদ্ধতি, জোহনট্রোজেন	৫২৩
.. জল	৩৫২	জব-ক্রিয়া সূত্র	৩০০
.. জুলাংক	৩৫৩	.. তাপগতির প্রতিপাদন	৩২৪
.. জোলাব	৩৫৩	জব শ্বেকটোগ্রাফ	৫৪০
.. , অসম লঘুতায়	৩৫১	জাবী জল	৫২০
জাবল্লিকতা-ভিত্তিক জিউট্রোজেন	৩৬৭	জাবী জিউট্রোজেন	৪৮৮, ৫২০
জাউলি জবায়ন নীতি	৫৮৪	জিক্টর মেঘার পদ্ধতি	৫৪
জাউল-জিক্রিয়া পদার্থ	৫১০	জিউট্রোজেন-গুণাক, সমীকরণ	৪৪
জিউট্রোজেন	৪৮২	জোহন অধিশোষণ	৫০২

বিষয়	পৃষ্ঠা	বিষয়	পৃষ্ঠা
ভ্যান-ডার-ওয়ালস্ সমীকরণ	৪০, ৭০	সম-আয়ন ক্রিয়া	৩৭৫
ভ্যান ডার-ওয়ালস্ বল	৬৭	সম-আকৃতি সূত্র, পানমাণবিক	২৩, ৫৩৮
ডাউট হফ্ বিক্রিয়া আইসোকোর	২০৭	ওজন	
" " আইসোথার্ম	২০৮	সম-তাপীয় বেধা	৬
" " গুণক	২২০	সম-তড়িৎ বিন্দু	৫২৮
" " লবু গ্রহণ তত্ত্ব	২২২	সম-তাপীয় বেধা	
" " সমীকরণ	২৫২	সমাবর্তী ধর্মাবলী	
দ্রুতশক্তি নির্ভরক	১২৭	সমযোজ্যতা	৬০৪, ৬০৯
মেগেলিভ পর্যায়সারণী	৫৪৩	সম-হাইড্রীয় গ্রহণ	৩২৫
মিশ্রণ	৫৭৬	সংগঠন কাঠামো	২৫
মোল	৭	সংগঠন কাঠামো ক্রটি	১০৩
মোলায় গ্যাসীয় দ্রবক	৮	সংকট-অবস্থা	১৯, ৭০, ৭৬
মোলেন এক্স-বিকিরণ বর্ণালী	৫৭৭	সংকোচন-শীলতা-ভগিতক রেখা	৩৭
মাক্স-বয়েলের নটন	৩১	সংঘম তত্ত্ব, বিক্রিয়া হার	৪৬৯
যোজ্যতা	৫২৮	সংযোগী ধর্মাবলী	১০৭
রঙিন সূত্র	২৬৭, ২৭১, ২৮০	সংযোগপ্রবণতা ও দ্রুতশক্তি	১৭৩, ১২৯
" তাপগতীয় প্রতিপাদন	২৬২, ১৭২, ১৮৮	সংযোজন	৬১, ২৯১
R-এবমান	১০	সংস্পর্শন	৬১৩
বাগার হোর্ম অণবিক মডেল	৫৭১, ৫৭২, ৫৭৩	সাম্যাবস্থা	১০২, ১০৪
রাসায়নিক আধিশোষণ	৫১৩	" বাহ্যিক অবস্থার প্রভাব	৩১৮
" বিক্রিয়ার উদ্ভাসীতা	৩১৩, ২২১	সাম্যাবস্থা, বিসৃত	৩০৪
" সংযোগপ্রবণতা	১৭৩, ১২১, ১১৫	সাম্য-গ্রহণ	৩০২, ৪১৩
বাট্টের কাকব পদ্ধতি	২৮৫	সাম্যাবস্থার শক্তি	৩০৪
কঙ্কতাপ সম্প্রদায়	-৩৭, ১৫১	সালফারের দশা চিত্র	
কঙ্কতাপীয় বিচূষকায়ন	৮৪	সংগঠনী ধর্মাবলী	
কপাস্তবী তাপমাত্রা	৮২	সূচক, সূচক তত্ত্ব	৪৪১
বেডন	৫৬০	স্বাভাৱী গ্যাস	
ডেনো পদ্ধতি	৪৮	হির ধর্ম	
বায়ু ও লিডস্ সমীকরণ	১১১	ফটিক-আকার	
লিওব পদ্ধতি	৮০	ফটিক, আয়নীয় ও সমযোগ	
লোমাব	৫৯০	ফটিক-গঠন নির্ধারণ, এক্স-রশ্মিতে	২৮
ল্যা শাভেলিয়ার উপপাদ্য	৩১৬	স্বাভাব্য-মাত্রা	৩১৫
ল্যাংম্যুরের অধিশোষণ তত্ত্ব	৭০৬	কক্ষমান পদ্ধতি	৪৭
শূন্য-ক্রম ও ত্রয়োৎস ক্রম-বিক্রিয়া	৪১৩	হাইড্রোজেন ডিউংবার	৪১৬, ৪১৭
কৃষ্ণ-বিকিরণ	৪৭১, ৫২৭	" বন্ধন	৬১৬
সক্রিয়করণ শক্তি	৫১৭	ফিটক-সংখ্যা	৩১৪, ৩১৬
সক্রিয় তর	৩০০	হিমাক-অবনমন	১৮১
সম-অভিশ্রাবী	২১৬	হেনবী সূত্র	২২৩
সম-আকৃতি সূত্র	২৩, ৫৩৮	হেস সূত্র	১৫৩











